Über die Stickstoff-verbindungen des Siliciums.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDWIGS-MAX. BIBL.

Vorgelegt von
Theodor Engelhardt, Diplom-Ingenieur
aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1909.

Nürnberg 1909.
K. B. Hofbuchdruckerei U. E. Sebald.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Die nachstehende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt, dessen Leiter, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, ich an dieser Stelle für das wohlwollende Interesse, mit dem er den Gang derselben verfolgte, meinen ergebensten Dank ausspreche. Ebenso danke ich Herrn Assistent Dr. Ludwig Weiß für die wertvollen Anregungen, mit welchen er mich im Verlaufe meiner Untersuchungen unterstützte.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Über die Darstellung von reinem, aus Aluminium krystallisiertem Silicium 8

Die Darstellung der Stickstoffverbindungen des Siliciums 17

Bildungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit 19

Beschreibung der beim Erhitzen von krystallisiertem Silicium in einer N-Atmosphäre beobachteten Körper 24

Reinigung der Silicium-Stickstoff-Verbindungen 29

Die Analyse der Silicium-Stickstoff-Verbindungen 32

Analysen 39

Physikalische Eigenschaften der Nitride des Siliciums 58

Chemische Eigenschaften der Nitride des Siliciums 60

Der Deville-Wöhler'sche Versuch 62

Versuche in elektrischen Öfen 72

Anhang: Die Analyse des technischen Siliciums 78

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0022

Unter den Problemen, welche die anorganischen Chemiker von heute am meisten beschäftigen, steht die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für landwirtschaftliche und industrielle Zwecke an erster Stelle.

Ein Blick in die neuere Literatur, insbesondere die Patentliteratur, zeigt, mit welcher Energie an der Lösung dieser wissenschaftlich hochinteressanten, von volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten aus betrachtet, ungemein wichtigen Aufgabe gearbeitet wird, deren endgültige Lösung eine Kulturtat im eigensten Sinne des Wortes bedeuten würde.

Das Problem der Bindung des Luftstickstoffs wurde bekanntlich nach verschiedenen Richtungen hin und teilweise mit Erfolg versucht. In erster Linie ist es die Oxydation des Stickstoffs bei möglichst hohen Temperaturen zum Zwecke der Bildung des Stickoxyds und der Salpetersäure bezw. des Salpeters. Dieses zuerst von Muthmann und Hofer[1]) wissenschaftlich aufgeklärte Gebiet ist technisch von Birkeland und Eyde und später durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik sowie verschiedene andere Unternehmungen in die Praxis umgesetzt worden.

Ein anderer Weg zur Erreichung des vorgesteckten Zieles ist gekennzeichnet durch die Herstellung des Calciumcyanamids durch Frank und Caro.

Fernerhin ist es die Überführung des Stickstoffs im Ammoniak, mit welcher sich eine große Zahl von Verfahren beschäftigt. Technisch ist dieses Ziel, bis jetzt wenigstens, nur dadurch zu erreichen gewesen, daß der Stickstoff an geeignete Metalle und Metalloide in der Hitze gebunden wird und die erhaltenen Nitride mit Wasser oder anderen geeigneten Substanzen zersetzt werden.

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 36. 438. (1903).

Die Anzahl der Körper, welche imstande sind, elementaren Stickstoff zu binden, ist nicht groß, die Zahl derjenigen, die bei einer wirtschaftlichen Lösung dieser Frage in Betracht kommen, eine verschwindend kleine.

Eines der Elemente, deren Fähigkeit sich mit elementarem Stickstoff zu verbinden, man schon verhältnismäßig früh entdeckte, ist das Silicium.

Es waren Deville und Wöhler[2]), welche 1859 diese merkwürdige Eigenschaft des Siliciums zuerst erkannten, die damals umsomehr überraschen mußte, als man glaubte, daß das krystallisierte Silicium sich nicht mit Sauerstoff direkt verbinde.

Deville und Wöhler erhitzten krystallisiertes Silicium, das sich in einem in Kohlepulver eingebetteten hessischen Tiegel befand, eine Stunde lang im heftigsten Koksfeuer. Nach dem Erkalten, fanden sie „das Silicium größtenteils in eine lockere, bläuliche Masse verwandelt, bedeckt mit einer leicht ablösbaren, zusammenhängenden, faserigen, dem Bergkork ähnlichen Substanz. Letztere war weiß, nur an der Oberfläche dunkel gefärbt.“ Unter dem Miskroskop erkannten sie „daß diese Farbe von zahllosen dunkel-tomback-farbenen Krystallen herrührte, aufsitzend auf Warzen einer weißen, feinkrystallisierten Substanz.“ Woraus diese metallglänzenden Krystalle bestanden, konnten Deville und Wöhler nicht ermitteln. Mit Ätzkali geschmolzen, entwickelte sowohl die korkartige als die bläuliche Masse eine Menge Ammoniak. Da letztere noch unverändertes Silicium enthielt, so wurde sie zur Entfernung desselben in trockenem Chlorgas erhitzt. Das so gereinigte Stickstoffsilicium entwickelte nun beim Schmelzen mit Ätzkali eine noch größere Menge Ammoniak, mit welcher Chlorammonium dargestellt und das in Platinsalmiak verwandelt werden konnte. Beim Überleiten von Wasserdampf und Kohlensäure über das zum starken Glühen erhitzte Stickstoffsilicium wurde dasselbe langsam aber vollständig in Ammoniumkarbonat unter Zurücklassung von Kieselsäure übergeführt.

In der ersten Entdeckerfreude begeisterten sich Deville und Wöhler sogar zu folgenden geologischen Spekulationen.

2) Lieb. Ann. 110. 248; Jahr. Ber. d. Chem. 1859. 154; Journ. prakt. Chem. LXXVII. 499; Chem. Centr. 1859. 570.

„Man kann wohl annehmen, daß das Silicium nächst dem Sauerstoff das in der größten Gewichstmenge vorhandene und verbreitetste der Elemente ist. Da es in dichtem krystallischem Zustande bei der höchsten Weißglühhitze selbst im Sauerstoffgas nicht oxydierbar ist, so ist es in der Tat auffallend, daß es in freiem Zustande nicht gediegen vorkommt. Auch zersetzt es bei gewöhnlicher Glühhitze nicht das Wasser. Es vereinigt sich aber, wie der obige Versuch zeigt, direkt mit Stickstoff. Wollte man sich geologischen Phantasien hingeben, so könnte man sich vorstellen, das Silicium sei in der Bildungsperiode unseres Planeten, wo sich die Elemente zu den Verbindungen vereinigten, die jetzt seine Rinde und Gebirgsmassen ausmachen, mit Stickstoff in Verbindung getreten und das noch glühende Stickstoffsilicium habe sich, mit Wasser in Berührung kommend, in Kieselsäure und Ammoniak zersetzt. So sei ursprünglich das Ammoniak entstanden, durch welches bei dem ersten Auftreten der lebenden Natur Stickstoff in die entstehenden organischen Verbindungen eingeführt worden ist.“

P. Schützenberger[3]) untersuchte als Erster das von H. Saint-Claire Deville und Wöhler erhaltene stickstoffhaltige Produkt und gab ihm auf Grund seines Siliciumgehaltes die Formel SiN. Daneben nahm er eine Verbindung Si_3N_4 an, der er diese Formel deswegen zuerkannte, weil sie sich in Flußsäure ohne Gasentwicklung löste. Später fand er gemeinschaftlich mit A. Colson[4]), daß die Verbindung SiN noch Kohlenstoff enthält und eine nochmalige genauere Analyse führte auf die Formel Si_2C_2N.

Auf diese Weise wird also kein reines Nitrid erhalten; von kohlenstoffhaltigen Produkten freies Siliciumnitrid entsteht in erster Linie beim Erhitzen von Silicium in einer Stickstoffatmosphäre.

A. Geuther[5]) stellte zuerst Versuche in dieser Richtung an. Er erhitzte mit Aluminium hergestelltes, fein zerriebenes

3) Compt. rend. 89. (2). 644 ff. (1879); Jahr. Ber. d. Chem. 1879. 231.

4) Compt. rend. 92 b. 1508 ff. (1881); Jahr. Ber. d. Chem. 1881. 202; Chem. Centr. 1881 520.

5) Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw. II. 203; Jahr. Ber. d. Chem. 1865. 187; Journ. f. pr. Chem. XCV 424; Arch. Pharm. (2) CXXIII. 24; Ztschr. f. Chem. 1865. 322; Chem. Centr. 1865. 1041; L'institut 1865. 374.

Silicium in einer Porzellanröhre in trockenem Stickstoffgas. Bei sehr heller Rotglut war noch keine Absorption zu bemerken; erst als er mit Hilfe eines Gebläses so stark erhitzte, daß ein das Porzellanrohr umhüllendes Eisenrohr abschmolz, ging ein Teil des Siliciums in eine hellgraue Substanz, ein Gemenge von weißem Stickstoffsilicium mit mikroskopischen Kügelchen von Silicium, über. Die Röhre war im Innern mit einem rot und blauschillerndem Überzug von Siliciumstickstoff bekleidet. Das in einem Schiffchen enthaltene Silicium zeigte, abgesehen von dem Verlust durch Überzug, eine Gewichtszunahme von 2,1 %.

P. Schützenberger und A. Colson[6]) stellten zuerst die Zusammensetzung des Nitrides fest. Sie erhielten dasselbe durch Erhitzen von in einem Porzellanschiffchen befindlichen krystallisiertem Silicium in einem doppelt glasierten Porzellanrohr in einem Strom reinen Stickstoffgases bis auf Weißglut. Das Silicium verwandelte sich in eine weiße Masse, die sich, von überschüssigem Silicium durch Kalilauge befreit, teilweise in Flußsäure löste. Die Lösung enthielt Ammoniumsalze. In dem Rückstand bestimmten sie Stickstoff durch Verbrennen mit einem Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd, Silicium durch Schmelzen mit Pottasche und gelangten so zur Formel Si_2N_3.

E. Vigouroux[7]) studierte die Einwirkung von Stickstoff auf amorphes, aus Kieselsäure, Magnesium und Magnesiumoxyd erhaltenes Silicium. Bei 1000° trat keine Reaktion ein. Bei höherem Erhitzen in einem Reverberierofen erhielt er ein amorphes Nitrid, das, mit Kaliumhydroxyd erhitzt, Ammoniak entwickelte.

Ein Mehner 1896 erteiltes D. R. P. 88 999 hat die Herstellung der Stickstoffverbindungen von Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadin etc. zum Gegenstand. Der Verfasser will die Sauerstoffverbindungen der betreffenden Elemente mit Kohle oder Koks gemengt im elektrischen Ofen erhitzen unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder einem stickstoffhaltigen Gasgemenge. Er glaubt so die Nitride der betreffenden Elemente zu erhalten.

6) Compt. rend. 92 b. 1508 ff. (1881); Jahr. Ber. d. Chem. 1881. 202; Chem. Centr. 1881. 520.

7) Ann. de Chim. et de Phys. VII. 12. 43 (1897).

Titherley[8]) will ein Nitrid von der Formel SiN_2 durch Erhitzen von amorpher Kieselsäure mit Natrium- bezw. Kaliumamid auf 300 bis 400 ° als braunes Pulver erhalten haben.

Neuere Arbeiten von Blix und Wirbelauer (vgl. S. 7) machen es wahrscheinlich, daß Siliciumnitrid bei sehr hohem Erhitzen der wasserstoffhaltigen Verbindungen entsteht, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorsilicium und ähnliche Körper erhalten werden.

Persoz[9]) fand 1830, daß Chlorsilicium sehr leicht mit Ammoniak unter Bildung einer weißen, hitzebeständigen Masse reagiert, die von Wasser zersetzt wird. Aus der Menge des aufgenommenen Ammoniaks berechnete er für diese Verbindung die Formel $Si\,Cl_4 \cdot 6\,NH_3$, die von Besson[10]) bestätigt wurde.

H. Saint Claire Deville und Wöhler[11]) beschreiben die Eigenschaften eines Nitrides, das sie durch starkes Glühen des Persoz'schen Körpers erhielten, ohne jedoch eine Zusammensetzung dafür anzugeben.

Schützenberger[12]) erhitzte das auf obige Weise erhaltene Reaktionsprodukt zur Dunkelrotglut im Wasserstoffstrom, um es von Ammoniumsalzen zu befreien. Für das erhaltene Produkt, das von Wasser leicht zersetzt wurde, berechnete er die Zusammensetzung $Si_8N_{10}Cl_3H$. Duch sehr langes Erhitzen dieses Körpers im Ammoniakstrom zur lebhaften Rotglut wurde er in die Verbindung Si_2N_3H übergeführt.

Eine Nachprüfung seiner Arbeit in Gemeinschaft mit A. Colson[13]) veranlaßte Schützenberger, die Formel $Si_8N_{10}Cl_3H$ in $Si_5N_6Cl_2$ zu modifizieren, während er die Zusammensetzung Si_2N_3H für das aus dieser Verbindung durch Erhitzen im Ammoniakstrom erhaltene Produkt bestätigen konnte.

8) Journ. of Chem. Soc. 65. 22 und 504; Jahr. Ber. d. Chem. 1894. 546.

9) Ann. de Chim. et de Phys. II. 44. 319 (1830).

10) Compt. rend. 110. 240 (1890).

11) Lieb. Ann. 104. 256. 1857; Jahr. Ber. d. Chem. 1857. 171; Pogg. Ann. 102. 317.

12) Compt. rend. 89. 644 ff.; Jahr. Ber. 1879. 231.

13) Compt. rend. 92 b. 508 ff. (1881).

Neuere Untersuchungen gingen darauf hinaus, bei der Reaktion von Ammoniak auf Chlorsilicium die Feuchtigkeit vollständig auszuschließen, da das Reaktionsprodukt von Wasser leicht zersetzt wird.

G. Lengfeld[14]) suchte dies dadurch zu erreichen, daß er die beiden Körper in Benzinlösung auf einander einwirken ließ. Für den Niederschlag gibt er als wahrscheinliche Zusammensetzung $Si(NH_2)_4 \cdot 4\,NH_4Cl$ an; dieses Siliciumtetramid verliert leicht Ammoniak und geht in Siliciumdiimid über.

Vigouroux und Hugot[15]) gelang es zuerst, das Einwirkungsprodukt von Siliciumtetrachlorid und Ammoniak von dem Chlorammonium zu befreien, indem sie es unter Benützung eines Glaswollfilters mit flüssigem Ammoniak auswuschen, bei einer unter 0° liegenden Temperatur. Sie waren dadurch in der Lage, die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von Ammoniak und Chlorsilicium als Tetramid $Si(NH_2)_4$ zum erstenmale einwandfrei festzustellen. Nach Vigouroux und Hugot ist das Tetramid nur unter 0° beständig; bei höherer Temperatur geht es in das Diimid, $Si(NH)_2$ über, das schon früher von L. Gattermann[16]) erhalten worden war und auf anderem Wege von Blix[17]) (durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Silicosulfoharnstoff) und von diesem in Gemeinschaft mit W. Wirbelauer[18]) aus Siliciumdisulfid und Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$ durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak erhalten wurde. Eine genaue Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Chlorsilicium und Ammoniak seitens der genannten Autoren, unter Änderung des Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen hin, führte zur neuerlichen Bestätigung der schon von Persoz aufgestellten Formel $SiCl_4 \cdot 6\,NH_3$.

14) Amer. Chem. Journ. 11. 531; Chem. Centr. 1899. II. 173.

15) Compt. rend. 136. 1670. (1903); Chem. Centr. 1903. II. 414.

16) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 22. 194. (1889); Chem. Centr. 1889. I. 274.

17) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 36. 4218; Chem. Centr. 1904. I. 248.

18) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 36. 4220; Chem. Centr. 1904. I. 248.

M. Blix[19]) stellte das Siliciumdiimid aus Silicosulfoharnstoff dar. Dasselbe geht bei einer 0° übersteigenden Temperatur unter Abspaltung von Ammoniumsulfhydrat in dieses über.

Ruff und Albert[20]) erhielten einen Körper von der Formel SiNH, das Siliciumstickstoffhydrür, durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform in einer Wasserstoffatmosphäre, welche die Reaktion mildern sollte.

Beim Erhitzen des aus Chlorsilicium und Ammoniak primär gebildeten Körpers auf höhere Temperatur in einem indifferenten Gasstrom entsteht, wie schon Schützenberger[21]) fand, eine stickstoffärmere Verbindung von der Zusammensetzung Si_2N_3H, das dem Phospham analoge Silicam.

Blix' und Wirbelauer's[22]) Arbeiten bestätigten diese Angaben. Sie erhielten diesen Körper durch Erhitzen des Imides im Stickstoffstrom in einem Verbrennungsofen auf eine Temperatur von ca. 900°. Nach diesen Autoren spaltet das Silicam bei noch höherem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 1200° bis 1300° noch weiter Ammoniak ab und geht in Siliciumnitrid, Si_3N_4 über. Diese Reaktion gelang Blix und Wirbelauer bisher nur einmal; sie schreiben dies einer zur Zersetzung noch nicht genügenden Temperatur zu; die notwendige Temperatur vermuten die Verfasser bei 1400° und stellen eine Wiederholung ihrer Versuche im elektrischen Ofen in Aussicht. Blix und Wirbelauer unterlassen es, ihre Angaben über das Nitrid Si_2N_4 durch Analysen zu belegen, während sie dies für die übrigen von ihnen beschriebenen Körper tun. Sie beschränken sich darauf, anzugeben, daß die Analyse für den Wert des Siliciums ein um eineinhalb Prozent zu niedriges Resultat ergeben hätte.

Nach dieser Arbeit ist also die Existenz des Siliciumnitrides als letztes und beständiges Glied der Reihe

$$Si(NH_2)_4 \rightarrow Si(NH)_2 \rightarrow Si_2N_3H \rightarrow Si_3N_4$$

sehr wahrscheinlich gemacht, kann aber keinesfalls als erwiesen gelten.

19) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 36. 4219. (1903).
20) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 38. 2235; Chem. Centr. 1905. II. 382.
21) Compt. rend. 89. 644 (1879); Compt. rend. 92. 1508 (1881).
22) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 36. 4227.

Über die Darstellung von reinem, aus Aluminium krystallisiertem Sicilium.

Die Darstellung des reinen krystallisierten Siliciums erfolgte nach dem von Vigouroux[23]) modifizierten Wöhler'schen Verfahren[24]).

Das Bestreben, für die Darstellung des reinen Siliciumstickstoffs ein möglichst reines Silicium zu bekommen, gab mir Veranlassung, Untersuchungen darüber anzustellen, in welchem Grade der Reinheit krystallisiertes Silicium zu erhalten ist.

Die beiden wichtigsten Lösungsmittel, aus denen Silicium krystallisiert werden kann, sind bekanntlich Zink und Aluminium. Ich glaubte dem Aluminium deshalb den Vorzug geben zu müssen, da es gleichzeitig als Reduktionsmetall dienen kann, während Zink nicht imstande ist, Siliciumverbindungen zu Silicium zu reduzieren, eine Folge seiner geringeren Verbrennungswärme. Indem man nun bei Anwendung von Zink genötigt ist, ein anderes Metall wie Natrium, Aluminium oder Magnesium als Reduktionsmittel zu benützen, wird natürlich die Möglichkeit einer Verunreinigung des Siliciums entsprechend größer.

Da nach Vigouroux eine sehr feine Verteilung des Aluminiums die Operation wesentlich erleichtert, wurde zunächst mit Alkohol und Äther entfettetes Aluminiumpulver verwendet und nach Vigouroux' Angaben 75 gr mit 200 gr Kieselfluorkalium innig vermischt in einem hessischen Tiegel in einem gutgehenden Windofen erhitzt, zunächst auf schwache Rotglut, wobei die Reduktion unter Aufglühen der ganzen Masse leicht vor sich ging. Hierauf wurde jeweils über eine halbe Stunde bis 1 Stunde mit vollem Winde erhitzt, in einem Falle bis auf Weißglut, so daß ein Teil der Schlacke sublimierte und sich in schwarzen, stark glänzenden Krystallen an den Wandlungen des Tiegels und der Innenseite des Deckels absetzte. Nach dem Zerschlagen des er-

23) Ann. de Chim. et de Phys. VII. 12. (1897).

24) Jahr. Ber. d. Chem. 1856. 346.

kalteten Tiegels fand sich stets eine grüngraue, spröde Schlacke, die durch die ganze Masse hindurch von äußerst feinen, glänzenden Flittern durchsetzt war. Es gelang jedoch auf diese Weise nie einen Regulus zu erhalten.

Nach den Angaben von Vigouroux kann ein Mißlingen die Folge von Verunreinigung des Kieselfluorkaliums durch Kieselsäure sein; es wurde deshalb das angewandte Salz untersucht. Es enthielt 0,57 % Wasser; bei starkem Glühen vor dem Gebläse trat ein Glühverlust von 46,16 % ein (Theorie 47,41 %). Der Glührückstand löste sich vollständig in Wasser. Demnach war keine Kieselsäure vorhanden.

Durch Zugeben von grobem Aluminiumgries zu dem Gemisch von Kieselfluorkalium und Aluminiumpulver wurde versucht, die Bildung eines Regulus zu befördern. Es fanden sich dann wohl kleine siciliumhaltige Aluminiumkugeln in der Masse verteilt, die Ausbeute war jedoch äußerst gering.

Als eine sichere Methode, um leicht einen stark siciliumhaltigen Regulus zu erhalten, erwies sich folgende: In einen Tiegel, aus hessischem Ton von entsprechender Größe gibt man das Kieselfluorkalium und steckt einen Aluminiumbarren hinein im Gewichte von je 35 gr für 100 gr Salz. Um an Tiegelmaterial zu sparen, kann man auch nach Vigouroux' Vorgang einen Teil des Salzes entsprechend dem allmählichen Zusammensintern der Masse nachträglich zugeben. Man erwärmt zunächst auf schwache Rotglut, dann eine halbe Stunde bei voller Glut eines gutgehenden Gas- oder Windofens. Nach dem Erkalten findet man in dem untersten Teile der Schmelze einen einheitlichen Regulus.

Die Reguli enthielten 40—60 % Silicium. Die Ausbeuten an Silicium waren vorzüglich; sie schwankten zwischen ca. 95 bis 117 % der Theorie und betrugen bei Anwendung von 200 gr Kieselfluorkalium häufig noch 10 % über die Theorie, eine Folge der Reduktion des stark sauren Tiegelmaterials.

Im Gegensatz zu Vigouroux, der in der Anwendung von sehr fein verteiltem Aluminium (er benutzte feine Drehspäne) eine Verbesserung der Darstellung von krystallisiertem Silicium gefunden zu haben glaubte, ergibt sich aus diesen Versuchen, daß bei feiner Verteilung des Reduktionsmetalles die Reduktion zwar

sehr leicht verläuft, die Bildung eines Regulus jedoch zum mindesten sehr schwierig ist. Anscheinend erfahren die fein verteilten Metallflitter einen zu großen Reibungswiderstand, bleiben in der Schmelze suspendiert, und werden so unter dem Einflusse der Flammengase leicht chemisch verändert, da ihnen der schützende Aluminiumüberzug fehlt.

Ferner geht aus Obigem hervor, daß auch bei Verwendung von kompaktem Aluminium die Reduktion vollständig ist.

Reinigung des Rohsiliciums.

Die so erhaltenen Reguli wurden sorgfältig von anhaftender Schlacke befreit. Die Schlacke füllte häufig Vertiefungen in der Oberfläche der Reguli aus; einen Einschluß von Schlacke konnte ich nie bemerken, was wohl eine Folge der Verwendung von kompaktem Aluminium war. Versuche, die Reguli vor dem Gebläse in einem Porzellantiegel unter einer Salzdecke von Chlorkalium und Chlornatrium oder Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbarium umzuschmelzen und durch Umrühren mit einem Tonstab ev. Verunreinigungen zu entfernen, bewährten sich nicht. Die Reguli wurden merklich angegriffen, indem sie auf das Salzgemisch reduzierend wirkten (Blaufärbung desselben).

Für die weitere Behandlung der Reguli wurde im wesentlichen der von Vigouroux angegebene Weg eingeschlagen.

Die zur rascheren Einwirkung der Säuren grob zerkleinerten Reguli wurden zur Entfernung des Aluminiums mit 20%iger Salzsäure behandelt; dann folgte ein zweimaliges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ein einmaliges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf mehrmaliges Behandeln mit konzentrierter Flußsäure und schließlich wurde nochmals mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.

Zuerst wurde ein mit käuflichem Aluminium erhaltenes Silicium der Reinigung unterworfen.

Beim zweiten Kochen mit konzentrierter Salzsäure ging neben etwas Eisen nur Kupfer ins Filtrat, jedoch kein Aluminium mehr. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löste darauf etwas

Kupfer, Eisen und Aluminium. (Nach jeder Behandlung mit Salz- und Schwefelsäure wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.)

Das so gereinigte, stark metallglänzende, schwarze Blättchen von hexagonalem Habitus darstellende Silicium wurde getrocknet und staubfein in einer Achatreibschale pulverisiert. Hierbei sei gleich bemerkt, daß, wenn ein Pulvern des Siliciums beabsichtigt ist, dasselbe immer v o r der Behandlung mit Flußsäure geschehen sollte, da aus der Achatreibschale merkliche Mengen von Kieselsäure aufgenommen werden. (Beim Verreiben einer kleinen Probe in einer Achatreibschale konnte ich in einem Falle eine Zunahme des Kieselsäuregehaltes um 0,7 % feststellen.)

Das so erhaltene braune Siliciumpulver wurde in konzentrierte reine Flußsäure eingerührt, die sich in einer großen Platinschale befand. Dabei trat ein ganz schwaches Aufbrausen ein. Für je 50 gr Silicium wurden 100 gr Flußsäure angewandt, zu einem Brei verrührt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dekantieren war nicht möglich, da sich das feine Siliciumpulver in der Flußsäure kaum absetzte. Hierauf wurde mit heißer konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die außer etwas Eisen und Kupfer nicht unbeträchtliche Mengen von Aluminium entfernte. Dieser Umstand weist darauf hin, wie sehr ein feines Pulvern im Interesse einer gründlichen Reinigung gelegen ist. Schließlich wurde das Silicium noch mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat mit Bariumchlorid keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, und bei 150 ° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der so erhaltene Körper war ein dunkelbraunes Pulver, das sich unter dem Mikroskop (bei 200 facher Vergrößerung) aus Fragmenten von kleinen Plättchen gebildet zeigte, die teilweise noch die Umrisse eines regelmäßigen Sechsecks erkennen ließen und die alle mit dunkelorangegelber Farbe (ähnlich Schellack) durchsichtig waren.

Das Silicium erschien vollständig homogen, gleichwohl hinterließ es beim Erhitzen im Chlorstrom einen Rückstand von ca. 9 %, der aus rein weißer, amorpher, sehr fein verteilter Kieselsäure bestand. Durch das Mikroskop lassen sich demnach Verunreinigungen an Kieselsäure kaum erkennen.

Das Eindampfen mit konzentrierter Flußsäure auf dem Wasserbad wurde in angegebener Weise wiederholt, ein weiteres Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure jedoch unterlassen, da eine teilweise Oxydation des Siliciums durch kochende konzentrierte Schwefelsäure nicht unmöglich erschien. Die Entfernung der Kieselsäure nahm folgenden Verlauf:

Nach 1 maligem Eindampfen mit konz. HF: 9,09 % SiO_2
„ 2 „ „ „ „ „ 2,92 „ „
„ 4 „ „ „ „ „ 0,74 „ „
„ 5 „ „ „ „ „ 0,70 „ „

Nach dem 4 maligen Eindampfen erfolgte also keine weitere Abnahme des Kieselsäuregehaltes.

Das Verbrennen des Siliciums im Chlorstrome wurde genau nach den Angaben von Vigouroux vorgenommen. Das angewandte Chlor wurde ständig gasanalytisch untersucht. Da das aus Pergmanganat und Salzsäure erhaltene Chlor sich nicht ganz sauerstofffrei erwies, wurde das Chlor aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt; doch enthielt auch das auf letztere Art erhaltene Chlor immer noch geringe Mengen von Sauerstoff.

Die Analyse des so gereinigten Siliciums ergab:

	I	II	III	Mittel
Si	98,65	98,35	98,56	98,52
Fe	0,34	0,52	0,26	0,37
Cu	0,14	0,06	0,16	0,12
SiO_2	0,72	0,72	0,72	0,72
	99,85	99,65	99,70	99,73

Silicium wurde in der Salpeter-Soda-Schmelze in bekannter Weise als Kieselsäure bestimmt und von der erhaltenen Rohkieselsäure, außer den von ihr eingeschlossenen Verunreinigungen, der Kieselsäuregehalt des Siliciums in Abzug gebracht.

Aus dem salzsauren Filtrat der SiO_2 wurde Platin und Kupfer in der Hitze mit Schwefelwasserstoff gefüllt, der erhaltene Niederschlag geglüht, um Platinsulfid in das Metall überzuführen, aus den Glührückstande Kupfer mit warmer Salpetersäure extrahiert, die Lösung mit Salzsäure eingedampft, um die freie Salpetersäure zu entfernen, und das aus der salzsauren Lösung gefällte Kupfersulfid dann vor dem Gebläse zu Kupferoxyd verglüht und als solches gewogen.

Aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages wurde Eisen in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammonium als Schwefeleisen gefällt und nach Glühen vor dem Gebläse als Oxyd, Fe_2O_3 gewogen.

Es war inzwischen gelungen, von den Neuhausener Werken hergestelltes Aluminium zu erhalten, mit dem für elektrolytisches Produkt zur Zeit höchstmöglichem Reinheitsgrad von 99,5 %.

Die Reinigung des damit hergestellten Siliciums nahm folgenden Verlauf.

Bei dem erstmaligen Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ging noch etwas Aluminium und eine Spur Eisen in Lösung, bei einer zweiten Behandlung wurde nichts mehr herausgelöst. Durch darauffolgendes Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure gelang es noch, Spuren von Aluminium und Eisen zu entfernen. Sehr langwierig gestaltete sich auch hier wieder die Entfernung der verunreinigenden Kieselsäure.

Das Produkt enthielt:

Nach 2 maligem Eindampfen mit konz. HF noch 2,61 % SiO_2
„ 3 „ „ „ „ „ „ 1,40 „ „
„ 5 „ „ „ „ „ „ 1,11 „ „
„ 6 „ „ „ „ „ „ 0,90 „ „
„ 8 „ „ „ „ „ „ 0,41 „ „

Auch hier gelang es also nicht, die verunreinigende Kieselsäure vollständig zu entfernen.

Die Analyse des so erhaltenen Siliciums II ergab folgende Werte:

	I	II	III	Mittel
Si	97,46	97,34	97,40	97,40
Al	1,58	1,44	1,52	1,51
Fe	0,26	0,28	0,23	0,26
Cu	0,17	0,08	0,12	0,12
SiO_2	0,41	0,41	0,41	0,41
	99,88	99,55	99,68	99,70

Bemerkenswert erscheint der trotz der sorgfältigen Reinigung noch beträchtliche Aluminiumgehalt dieses Produktes. Eine wesentliche Abnahme des Gehaltes an Eisen trat durch die Verwendung des reinsten Aluminiums also nicht ein. Dasselbe scheint aus den hessischen Tiegeln zu stammen.

Die verhältnismäßig großen Abweichungen, welche die in der Literatur angegebenen Werte für das spezifische Gewicht des aus Aluminium krystallisierten Siliciums aufweisen, gaben Veranlassung zu einer Bestimmung des spezifischen Gewichts der beiden Proben von Silicium, deren Zusammensetzung oben mitgeteilt wurde.

Die Bestimmungen wurden mit dem von Muthmann angegebenen Pyknometer ausgeführt.

Ein erster Versuch, der mit Silicium II angestellt wurde, erwies Wasser als Pyknometerflüssigkeit ungeeignet, da dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur von dem Silicium unter Gasentwicklung stark zersetzt wurde. Es steht dies mit den Untersuchungen von Moissan und Siemens[25]) in Widerspruch, denen zufolge Silicium erst bei etwa 100 ° Wasser merklich zersetzt und zwar nur bei Gegenwart geringer Alkalimengen; vielleicht war der Aluminiumgehalt des Produktes von Einfluß.

Als Pyknometerflüssigkeit fand Tetrachlorkohlenstoff Verwendung, dessen spezifisches Gewicht durch einen Vorversuch zu 1,5969 bei 19 ° gefunden wurde.

25) Compt. rend. 138. 939. (1904).

Silicium I.

Volumen des Pyknometers	10,0112	ccm
Pyknometer leer	11,3570	gr
Pyknometer + Silicium	12,2642	gr
Angewandtes Silicium	0,9072	gr
Pyknometer + CCl_4	27,3423	bei 20,2°
Pyknometer + CCl_4 + Si	27,6464	bei 19 °
„ „ „ „	27,6463	„ „
„ „ „ „	27,6461	„ „
„ „ „ „	27,6473	„ „
„ „ „ „	27,6481	„ „

Unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Tetrachlorkohlenstoffs und des Glases berechnet sich aus diesen Daten, auf den luftleeren Raum bezogen, das spezifische Gewicht des SiI zu:

2,2996
2,2993
2,2989
2,3029
2,3058
Mittel: 2,3013

Analog ergab sich für:

Silicium II.

Volumen des Pyknometers . .	8,3706	8,3706
Pyknometer leer	10,1538	10,1538
Pyknometer + Si	11,7002	11,0464
Angewandtes Si	1,5464	0,8926
Pyknometer + CCl_4	23,5285 b. 19,0°	23,5285 b. 19,0°
„ „ CCl_4 + Si . .	24,0300 „ 18,5°	23,8234 „ 18,3°
„ „ „ „ . .	24,0274 „ 18,6°	23,8232 „ 18,3°
„ „ „ „ . .	24,0258 „ 18,8°	
„ „ „ „ . .	24,0238 „ 18,9°	
„ „ „ „ . .	24,0234 „ 19,0°	
„ „ „ „ . .	24,0230 „ 19,0°	

Daraus berechnet sich für das spezifische Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen:

2,3437	2,3327
2,3412	
2,3486	
2,3453	
2,3479	
2,3458	
Mittel: 2,3454	

Mittel aus den beiden Bestimmungen: 2,3391.

Der für Silicium I ermittelte Wert 2,30 scheint der richtigere zu sein, während der etwas höhere von 2,34 für Silicium II sich aus dessen geringerer Reinheit, besonders seinen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Aluminium erklären läßt. Vergleichsweise seien hier die sich bisher für das spezifische Gewicht des aus Aluminium krystallisierten Siliciums in der Literatur findenden Angaben angeführt:

2,49 (Wöhler)[26]; 2,493 (Harmening)[27]; 2,004, 2,194, 2,197 (Winkler)[28]; 2,337 (Miller)[29]; 2,49 (Deville)[30].

Für die im Folgenden mitgeteilten Arbeiten schien es wichtig, die einander widersprechenden Mitteilungen, welche die Literatur über das Verhalten des krystallisierten Siliciums zu Sauerstoff enthält, einer Kontrolle zu unterziehen.

Während dasselbe nämlich nach H. Deville und Wöhler sich selbst bei Weißglut in Sauerstoff nicht verändert, entzündet es sich nach Vigouroux[31] bei raschem Erhitzen schon bei 400 ° und verbrennt unter Feuererscheinung. Dem wider-

26) Lieb. Ann. 97. 266 (1856).
27) Pogg. Ann. 97. 487 (1856).
28) Journ. f. prakt. Chem. 91. 199. (1864).
29) Proc. Roy. Soc. Edinb. 4. 24. (1862).
30) Ann. de Chim. et Phys. III. 49. 71 (1857).
31) Compt. rend. 120. 267; Chem. Centr. 1895. I. 628.

sprechen wieder neuere Angaben von T a m m a n n[32]), nach denen gepulvertes Silicium, an der Luft erhitzt, bei 800 ° nach 10 Min. noch keine Gewichtszunahme zeigte und erst bei 1100 ° in 5 Min. eine solche von 3 % erfuhr.

Die beiden oben erwähnten Präparate von krystallisiertem Silicium blieben vollständig unverändert, als sie rasch in ein auf 700 ° erhitztes Verbrennungsrohr (Temperatur im Innern des Rohres gemessen) eingeführt wurden, durch das ein lebhafter Strom reinen Sauerstoffs hindurchging.

Dieser Versuch bestätigt also die von V i g o u r o u x gemachten Angaben nicht.

Für die geringe Reaktionsfähigkeit des krystallisierten Siliciums mit Sauerstoff sprechen auch die Erfahrungen, welche bei Versuchen zur Bestimmung der Verbrennungswärme desselben in der kalorimetrischen Bombe gemacht wurden. Es verbrannte nur etwa die Hälfte des Siliciums, während der Rest zu einem durchsichtigen, bräunlich gefärbten Glase zusammenschmolz.

Die Darstellung der Stickstoff-Verbindungen des Siliciums.

Die Erhitzung des Siliciums im Stickstoffstrome zur Herstellung des Nitrides erfolgte in einem Platinfolien-Röhrenofen von Heräus. In demselben befand sich, gut mit Asbestschnur eingedichtet, eine innen und außen glasierte Röhre aus schwerstschmelzbarem Berliner Porzellan. Das Rohr war 1 m lang, sodaß es noch 35 cm auf jeder Seite des 30 cm langen Ofens herausragte.

Zur Messung der Temperatur wurde ein Thermoelement von Le Chatelier benutzt. Die Lötstelle befand sich bei den Versuchen in der Mitte des Ofens. Da es mehrmals vorkam, daß das den einen Draht des Thermoelements umhüllende Tonröhrchen in die

32) Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 370; Chem. Centr. 1905. I. 722.

Glasur des Porzellanrohres hineinschmolz, wurde es so eingebaut, daß es an der Innenseite des Ofens anlag. Das mit dem Thermoelement verbundene Millivoltmeter war in je 20 ° eingeteilt und gestattete noch 5 ° gut zu schätzen.

Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen, welche die A.-G. für Linde's Eismaschinen Höllriegelsgreuth bei München in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte. Dieser verdichtete Stickstoff war von hervorragender Reinheit. Bei den je ca. 6 Stunden dauernden Versuchen wurde stets nur ein ca. 6 cm langer Kupferstopfen oxydiert. Gleichwohl wurde, um eine sichere Befreiung vom Sauerstoff zu erzielen, das Gas über 3 solcher Stopfen und ein Bündel Eisendrähte, die in einem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt wurden, geleitet. Dann folgte eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung und 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Um ein Hineindiffundieren von Luftsauerstoff in das erhitzte System gänzlich auszuschließen, wurde die Anordnung getroffen, welche Muthmann, Weiß und Riedelbauch[33]) bei der Herstellung des Niob- und Tantalnitrides benützten: Hinter das Porzellanrohr wurde eine Flasche mit Stickstoff eingeschaltet, um bei ev. Druckschwankungen ein Ansaugen von Luft zu vermeiden, und ferner durch einen am Ende des ganzen Systems angebrachten Schraubenquetschhahn im Rohre ein geringer Überdruck aufrecht erhalten.

Als sehr lästig erwies sich der Umstand, daß die Schiffchen, in denen sich das Silicium befand, es wurden solche aus unglasiertem Berliner Porzellan und Magnesia verwendet, bei den angewandten hohen Temperaturen in die Glasur des Porzellanrohres einschmolzen.

Zur Verhinderung dieses Übelstandes wurden die Schiffchen zunächst auf Platinbügel gestellt. Dies erwies sich jedoch als nicht zweckmäßig, da der dicke Platindraht besonders an seinen Enden stark korrodiert wurde und teilweise zusammenschmolz. Die Porzellanschiffchen waren außen mit einem grauen Anflug bedeckt. Derselbe erwies sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, stark metallisch glänzenden Flittern bestehend. Es war offenbar

33) Lieb. Ann. 355 95.

unter dem Einfluß von Siliciumdämpfen Platinsilicium gebildet worden (1400 °). Außerdem schmolzen die Platindrähte in die Glasur ein.

Es wurde dann versucht, die Schiffchen auf Magnesiablöckchen zu stellen; aber auch dies bewährte sich nicht. Zunächst schmolzen die Blöckchen in die Glasur hinein; bei einem zweiten Versuch griff das stark basische Material das Porzellan selbst merklich an, das Rohr bekam einen Riß, durch den das Silikat geschmolzen herabfloß.

Schließlich gelang es, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Nachdem die Schiffchen auf Hartporzellanplatten gestellt worden waren, trat kein Anschmelzen mehr ein und es war sogar möglich, die Stickstoffaufnahme quantitativ zu verfolgen.

Auch die Auswahl geeigneter Röhren war von Wichtigkeit. Als ungeeignet erwies sich ein Rohr aus Marquard'scher Masse, das infolge seiner hykroskopischen Eigenschaften beim Erhitzen beträchtliche Menge von Wasser abgab.

Aufs beste bewährten sich dagegen die Hartporzellanröhren der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin. Ein solches Rohr überstand ca. 10 Versuche; dann trat an der Berührungsstelle mit der zur Dichtung verwandten Asbestschnur ein Riß auf als Folge der Reaktion des Serpentinasbestes auf die Porzellanmasse bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen.

Bildungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit.

(Die angegebenen Temperaturen wurden jeweils eine halbe Stunde konstant erhalten.)

Bei

1120°

blieb das Silicium der Hauptsache nach unverändert. Am Rande der Substanz hatte sich eine sehr geringe Menge eines Sublimates

von einem weißen, filzigen Körper gebildet, der bei 400facher Vergrößerung Krystalle nicht erkennen ließ. Auch bei

1220°

zeigte die Hauptmenge des Siliciums noch keine Veränderung. Das schon oben beobachtete weiße Sublimat erschien jedoch noch verstärkt. Bei 200facher Vergrößerung waren lange, weiße, gewundene Fasern zu sehen, die aus einer filzigen Grundmasse hervorwuchsen. Diese weiße Substanz entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali kein Ammoniak.

1320°.

Es war folgendes zu beobachten: Die Hauptmenge war auch hier unverändertes Silicium, doch erschien dasselbe heller gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigte es sich vollständig von weißen, schneeflockenartigen, amorphen Aggregaten durchsetzt; außerdem enthielt die Masse noch kurze Krystallnadeln; dieselben waren bei 100facher Vergrößerung eben erkennbar. Zur Beobachtung erwies sich besonders das auffallende Licht geeignet.

Das etwas zusammengefrittete Silicium war an seiner Oberfläche und an der Unterseite (es hatte sich vom Boden des Schiffchens abgelöst) mit einer sehr dünnen Schicht einer bläulich weißen Masse überzogen. Diese entwickelte, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Ammoniak. Sie löste sich unter dem Mikroskop in ein filziges Aggregat auf, in dem bei 400facher Vergrößerung feine Nadeln zu sehen waren.

Am Rande der Oberfläche des Siliciums fand sich auch bei diesem Versuch wieder ein Wulst einer rein weißen Substanz, welche unter dem Mikroskope ebenfalls flockige Gebilde darstellte, die jedoch aus einer Art Filz von bei 100facher Vergrößerung schon deutlich erkennbaren, wellenförmig gekrümmten, durchsichtigen, fast farblosen, dünnen Fäden bestand. Daneben waren auch längere, teils gerade, teils hakenförmig gekrümmte Nadeln sichtbar. Erst bei

1420°

war mit bloßem Auge kein unverändertes Silicium mehr zu bemerken. Das gebildete Produkt war anscheinend homogen, von weißer Farbe. An einigen Stellen zeigte es einen zarten, himmelblauen Anflug, an anderen einen schmutzig grünen. Unter dem

Mikroskop erwies es sich noch als von unverändertem Silicium durchsetzt. Die Hauptmenge der Substanz bestand, ähnlich wie schon oben beschrieben, aus flockigen, dendritischen, moosartigen, amorphen Gebilden. Auch die beigemengten Krystallnadeln waren bei 180facher Vergrößerung gut zu erkennen. An der Oberfläche der Substanz waren diese Nadeln zu seidenglänzenden Fäden verlängert.

Auch hier hatte sich an den Innenwandungen der Schiffchen ein feines, weißes, sich filzig anfühlendes Sublimat gebildet, das sich unter dem Mikroskop aus langen, stark gekrümmten, wirr durcheinander laufenden Fäden bestehend erwies. Dieser Körper war offenbar mit dem schon bei 1120 ° beobachteten Sublimat identisch. Die Fäden unterschieden sich von den an der Oberfläche des Siliciums auftretenden dadurch wesentlich, daß sie viel stärker, meist wellenartig gekrümmt waren. Manche von ihnen zeigten sich bei genauerer Betrachtung aus 2 dünneren, parallellaufenden Fäden gebildet, so etwa den Eindruck erweckend, den ein durchsichtiger, schlauchförmiger Körper unter dem Mikroskop machen würde. Diese Fäden waren manchmal von ovalen Erweiterungen unterbrochen.

An den Stellen der Substanz, die mit bloßem Auge als bläulich gefärbt erkennbar waren, konnte auch unter dem Mikroskop ein schönes Hellblau wahrgenommen werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich demnach für das Nitrid eine zwischen 1220 ° und 1320 ° liegende Bildungstemperatur.

Auf eine bequemere und vielleicht etwas genauere Weise gelang es, die Bildungstemperatur des Siliciumnitrides durch Beobachtung der das System passierenden Stickstoffmenge zu ermitteln. Bei diesen Bestimmungen wurde immer genau dieselbe Anordnung der Apparatur beibehalten. Die Geschwindigkeit des durch die Röhre gehenden Stickstoffstromes wurde längere Zeit durch Zählen der Blasen, welche eine bei allen Versuchen gleiche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passierten, beobachtet, wobei durch die immer gleichbleibende Stellung des Reduzierventiles der Stickstoffbombe ein konstanter Druck aufrecht erhalten wurde. Durch die allmähliche Steigerung der Tem-

peratur im Rohre trat eine Verlangsamung des Stickstoffstromes auf. Mit dem Beginn der Stickstoffaufnahme setzte ein Ansaugen von Stickstoff und damit eine Beschleunigung des Gasstromes ein, die in sehr augenfälliger Weise in Erscheinung trat, und als Kennzeichen für den Reaktionsbeginn bezw. die Reaktionsgeschwindigkeit dienen konnte.

Auf diese Weise wurden für den Beginn der Absorption folgende Temperaturen ermittelt:

1310 ° — 1300 ° — 1240 ° — 1270 ° — 1295 ° — 1310 °

Die Bildungstemperatur des Siliciums scheint also zwischen 1240 ° und 1300 ° zu liegen; sie nähert sich vermutlich den niedrigeren Werten, da die, wegen der dem Thermoelement gefährlichen Siliciumdämpfe, außen gemessenen Temperaturen, sich dem Röhreninnern erst allmählich mitteilen konnten, was einem Voraneilen des Pyrometers gleichkommt.

In analoger Weise war es auch möglich, annähernde Schlüsse auf die Geschwindigkeit der Reaktion bei höheren Temperaturen zu ziehen.

Es absorbierten je 1 gr Silicium bei den als Reaktionsbeginn ermittelten Temperaturen von:

	1300°	0,0001 gr N		1240°	0,0001 gr N		1295°	0,0001 gr N
bei	1310°	0,0002 „ „	bei	1250°	0,0005 „ „	bei	1300°	0,0001 „ „
„	20°	0,0006 „ „	„	60°	0,0014 „ „	„	10°	0,0002 „ „
„	25°	0,0013 „ „	„	70°	0,0018 „ „	„	20°	0,0014 „ „
„	30°	0,0013 „ „	„	80°	0,0019 „ „	„	1400°	0,0049 „ „
„	40°	0,0015 „ „	„	90°	0,0019 „ „	„	80°	0,0061 „ „
„	80°	0,0020 „ „	„	1320°	0,0023 „ „			
„	1400°	0,0020 „ „	„	40°	0,0035 „ „			
„	10°	0,0022 „ „	„	60°	0,0039 „ „			
„	20°	0,0036 „ „	„	80°	0,0045 „ „			
			„	1400°	0,0049 „ „			

Die aus der Beobachtung des Gasstromes gewonnenen Werte wichen im Maximum nur ca. 10 % von der durch Wägung ermittelten Stickstoffaufnahme ab, sind also verhältnismäßig genau.

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu entnehmen ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildungstemperatur verhältnismäßig sehr gering und steigt, wie zu erwarten ist, mit wachsender Temperatur rasch an, was bei graphischer Wiedergabe des Absorptionsvorganges besonders deutlich in die Augen fällt.

Gleichwohl ist sie, für sich betrachtet, bei einer Temperatur von 1400 ° noch verhältnismäßig recht unbedeutend, da bei dieser Temperatur in einer Minute eine Stickstoffaufnahme von nur ca. 0,5 % eintritt, ein Wert, der bei fortschreitender Sättigung mit Stickstoff naturgemäß rasch fällt.

In dem Umstand, daß der Heräus'sche Platinfolienofen, längere Zeit auf Temperaturen von 1300 ° bis 1400 ° beansprucht, in seiner Sicherheit ernstlich gefährdet und der Tatsache, daß bei 1300 ° die Stickstoffabsorption noch verschwindend klein ist, war ein Dilemma begründet, das sich nur durch häufige recht zeitraubende Reparaturen des Ofens lösen ließ, der sich im übrigen vortrefflich bewährte.

Aus den angegebenen Gründen war es auch mit Schwierigkeiten verbunden, größere Mengen des Nitrides darzustellen, umsomehr, als wegen der mit der Reaktion verbundenen Volumenausdehnung jedes Schiffchens nur mit ca. 2 gr Silicium beschickt werden konnte und nur 2 Schiffchen in dem heißesten Teile der Röhre, in dem die Reaktion fast ausschließlich vor sich ging, Platz finden konnten.

Beschreibung der beim Erhitzen von krystallisiertem Silicium in einer N-Atmosphäre beobachteten Körper.

Wie durch wiederholte Versuche festgestellt werden konnte, entstehen beim Erhitzen des kryst. Siliciums im N-Strome mehrere Körper neben einander.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes stellt eine oberflächlich meist grauweiße oder graue, selten weiße, im Innern durch unverändertes Silicium fast stets grau gefärbte Masse dar, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Zigarrenasche hat. Sie ist sehr voluminös und leicht, meist zusammengefrittet und läßt sich dann mit dem Messer schneiden. Sie besitzt eine gewisse Plastizität, fühlt sich wie Kork an und kann zwischen den Fingern zu einem staubförmigen Pulver zerrieben werden. Das Reaktionsprodukt zeigt, wie die meisten bei hohen Temperaturen erhaltenen Körper auch elektrostatische Eigenschaften; so wird es von elektropositiven Körpern wie Glas und Achat deutlich angezogen. Radioaktivität konnte nicht beobachtet werden.

Die Eigenschaft des Frittens scheint dem elementaren Silicium zuzugehören, nicht aber dem Nitrid. Denn als feingepulvertes Nitrid auf die bei der Darstellung einzuhaltenden Temperaturen gebracht wurde, blieb es vollständig locker. Auch wurde bei einem Versuch, bei dem sehr rasch auf hohe Temperatur erhitzt wurde, eine vollständig lose Masse erhalten. Die Stickstoffaufnahme geht unter beträchtlicher Volumenvermehrung, um das doppelte bis dreifache, vor sich.

Bisweilen zeigte das Reaktionsprodukt stellenweise bläuliche (Cu ?) und grünlichgraue (Fe^{II} ?) Färbungen, die auch deutlich unter dem Mikroskop beobachtet werden konnten. Im Magnesiaschiffchen dargestellt, war es meist grünlich gefärbt, vielleicht eine Folge eines geringen Eisengehaltes dieser Schiffchen.

Mit bloßem Auge konnte ferner fast stets noch ein zweiter Körper unterschieden werden, der die Oberfläche des Siliciums und die Innenwände der Schiffchen als rein weißer, äußerst feiner, sammetartiger Überzug bedeckte. Dieser Körper entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali kein Ammoniak. Leider trat er immer nur in so geringen Mengen auf, daß eine quantitative Untersuchung nicht möglich war. Wie aus den Versuchen über die Bildungstemperatur des Siliciumnitrides (vgl. S. 19) hervorgeht, entsteht dieser Körper schon unter 1120 °, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur als das Nitrid. Seine Bildung scheint an die Gegenwart von viel freiem Silicium geknüpft zu sein, da er bei Substanzen, die nur mehr geringe Mengen unveränderten Siliciums enthielten, nicht mehr auftrat. Ferner konnte beobachtet werden, daß dieser Körper stets in größter Menge in dem der Eintrittsstelle des Stickstoffs näher gelegenen Schiffchen entstand.

Interessante Aufschlüsse gab die mikroskopische Untersuchung der erhaltenen Produkte.

Das die Hauptmenge bildende Nitrid stellte besonders im auffallenden Lichte gut zu beobachtende weiße, amorphe Flocken dar, die auch bei starken Vergrößerungen keine Krystallisationsmerkmale erkennen ließen. Deutlich war zu sehen, wie die schwarzen Siliciumkrystalle unter dem Einfluß des Stickstoffs oberflächlich in das voluminöse, weiße Nitrid übergegangen waren.

Die ganze Masse des Nitrides erwies sich von vereinzelten äußerst feinen, geraden Krystallnadeln durchsetzt, deren Länge bei den einzelnen Versuchen schwankte; sie waren bei 180 facher Vergrößerung meist gut zu erkennen. An der Oberfläche der Substanz waren diese Nadeln beträchtlich länger entwickelt als im Innern; sie bildeten da ein dichtes Haufwerk. Die oberflächliche Schicht war augenscheinlich zum Teil aus diesen Nadeln gebildet. Die bläuliche Anlauffarbe schien mit denselben in Zusammenhang zu stehen, doch waren sie meist vollständig farblos.

Das die Innenwände des Schiffchen bedeckende sammetartige Sublimat löste sich unter dem Mikroskop in ein filziges Gewirr äußerst feiner, mehr oder weniger stark gekrümmter Fäden auf[34]). Gerade Nadeln waren darin nicht zu erkennen; es handelte

34) vgl. Tafel I Abb. 1.

sich also wohl um einen von der Oberflächenschicht der Reaktionsmasse verschiedenen Körper. Außer den stark gewundenen feinen Fäden konnten bisweilen noch andere vereinzelte, äußerst merkwürdige Gebilde in dem Sublimationsprodukt unterschieden werden.

So waren lange Fäden zu beobachten, in welche Kügelchen perlenschnurartig eingeschmolzen schienen. Andere Fäden, die sich auch bei starker Vergrößerung als einzelne Linien darstellten, zeigten sich durch schlingenähnliche, ovale Gebilde unterbrochen; an gewissen Stellen schien sich dann der Faden in zwei Hälften zu teilen, die sich wieder vereinigten. Ferner waren Formen zu sehen, die aus zwei vollkommen parallellaufenden, stark gewundenen Fäden gebildet waren und die pflanzlichen Gebilden sehr ähnlich sahen. Dieser Eindruck wurde noch vermehrt dadurch, daß bei stärkerer Vergrößerung der für Pflanzenzellen charakteristische „optische Querschnitt" sichtbar gemacht wurde. Es lagen in diesem Falle wohl schlauchähnliche Bildungen vor.

Besonders charakteristisch war ein watteähnliches, flockiges Sublimat, das sich bei einem der Versuche an der Vorderwand eines der Schiffchen vorfand [35]).

Es bestand in der Hauptsache aus sehr langen, ungemein dünnen Fäden; daneben waren auch die beschriebenen perlenschnurähnlichen und die schlauchartigen Gebilde vertreten. Einige dieser Schläuche stießen rechtwinklig zusammen und bildeten so T-förmige Verzweigungen, welche denen von Pilzmycelien täuschend ähnlich sahen.

Auch die Sublimationsprodukte an den Innenwandungen der Porzellanröhren wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die erste der verwendeten Röhren besaß eine verhältnismäßig leicht schmelzbare Innenglasur, was zur Folge hatte, daß die Sublimate, soweit das Rohr der Ofenhitze ausgesetzt war, mit derselben zu einer glänzend schwarzen, nach den Enden hin matter werdenden, dünnen, glasartigen Schicht, die sich stellenweise abblättern ließ, verschmolzen.

---

35) vgl. Tafel II Abb. 1 u. 2.

An den beiden Enden der Erhitzungszone war die Röhre auf eine Länge von 4—5 cm von einem zarten, weißen Sublimat bekleidet, das einen bläulichen Hauch besaß.

Dieses Sublimationsprodukt zeigte unter dem Mikroskop das charakteristische Aussehen des Siliciumnitrides und entwickelte, mit Ätzkali geschmolzen, Ammoniak.

Die übrigen nicht der Ofenhitze ausgesetzt gewesenen Teile der Röhre waren von einem Sublimat überzogen, das gegen die Rohrenden hin immer zarter wurde, und in dieser feinsten Verteilung von hellbrauner, in dichteren Schichten schwarzbrauner Farbe war. Dasselbe zeigte sich unter dem Mikroskop aus einem Gemenge von amorphen, undurchsichtigen und von gelb durchscheinenden Flocken bestehend. Unter dem Mikroskop konnte mit verdünnter Natronlauge deutlich eine Gasentwicklung wahrgenommen werden, was auf Silicium hinzudeuten schien. Beim Erwärmen mit Ätzkali löste sich das Sublimat von dem Rohre ab; es blieben zarte Häutchen zurück, die sich in Kalilauge nicht lösten, aber heller gefärbt waren. Außer Silicium schien das Sublimat also noch einen anderen Körper zu enthalten.

Bei der systematischen Prüfung einer zweiten Röhre, die viele Versuche überstanden hatte, konnte folgendes ermittelt werden: Die Porzellanplättchen, auf welchen die Schiffchen standen, waren an der Oberseite von einer dünnen, weißen Schicht überzogen, die sich mit dem Messer abschaben ließ. Unter dem Mikroskop erwies sie sich aus den für Siliciumnitrid charakteristischen weißen, amorphen, undurchsichtigen Flocken zusammengesetzt, die vereinzelte, stark glänzende Siliciumkryställchen enthielten.

Die Unterseite der Porzellanplättchen war von einem äußerst dünnen, rauchgrauen Sublimat überkleidet; es bestand ebenfalls aus Siliciumnitrid, das jedoch viel stärker von Siliciumkryställchen durchsetzt war als das an der Oberseite.

Das Porzellanplättchen, welches der Eintrittstelle des Stickstoffs zunächst lag, zeigte an dem derselben zugewandten Ende ein weißes Sublimat, das an einigen Stellen bläulich gefärbt war.

Dasselbe setzte sich aus drei Bestandteilen zusammen:

1. aus amorphen, gelbdurchscheinenden Flocken,
2. aus amorphen, weißen, undurchsichtigen Flocken von Siliciumnitrid,
3. aus der schon oben beschriebenen Substanz, die aus wirr durcheinander laufenden Fäden gebildet schien, von denen wieder einige dicker waren und ein Lumen zeigten, ähnlich schlauchartigen Gebilden.

Die Wandungen des Porzellanrohres waren von einer dünnen, weißen Schicht überzogen. Wo dieselbe an der Rohrwandung anlag, war sie mit ihr zu einem schwarzen Glase verschmolzen, das sich abblättern ließ. Darüber folgte eine Schicht von rein weißem, amorphem Nitrid, das von schwärzlichen Kryställchen durchsetzt war.

Zu oberst lag eine sammetartige, äußerst dünne, weiße Schicht, deren Farbe einen Stich ins bräunliche besaß.

Sie erwies sich aus Siliciumnitrid bestehend, das außerdem noch teils gerade, teils gekrümmte lange Nadeln enthielt, von denen einzelne punktförmige Verdickungen besaßen. Stellenweise war auch eine Art Netzwerk aus gekrümmten Fäden zu sehen, die an den Kreuzungspunkten zu durchsichtigen Knötchen verschmolzen erschienen[36]).

An dem Ende der Erhitzungsstrecke, das auf die Austrittsstelle des Stickstoffs zu lag, fand sich eine ringförmige Zone, die außer Siliciumnitrid noch verhältnismäßig kurze, gerade oder doch nur ganz wenig gekrümmte, dicke Stäbchen aufwies.

Da an den das Silicium enthaltenden Schiffchen niemals ein stickstoffhaltiges Sublimat beobachtet werden konnte, ist es wahrscheinlich, daß die verhältnismäßig beträchtlichen Mengen von Siliciumnitrid, die sich im Rohre als Sublimat abgesetzt fanden, sich nicht als solches verflüchtigt hatten, sondern durch Einwirkung des Stickstoffs auf primär vorhandenen Siliciumdampf entstanden waren. Diese Vermutung findet darin eine Stütze, daß bei der oben mitgeteilten Untersuchung des ersten Porzellanrohres, das nur kurze Zeit verwendet worden war, tatsächlich ein Sublimat

36) vgl. Tafel I Abb. 2.

von elementarem Silicium festgestellt werden konnte. Wie Moissan[37]) anläßlich seiner Arbeiten über Ferrosilicium nachgewiesen hat, besitzt das Silicium schon bei 1200° eine wahrnehmbare Dampftension.

Die Mengen von elementarem Silicium, die sich bei 7stündigem Erhitzen von Silicium im Stickstoffstrom von 1300° bis 1400° verflüchtigt hatten, ließen sich, wie folgt, durch Rechnung ermitteln:

Aus der Tabelle (S. 48) geht hervor, daß das angewandte Silicium eine tatsächliche Gewichtszunahme von 58,54 % erfahren hatte, während sich aus der Analyse des erhaltenen Körpers (vgl. S. 53) eine solche von 65,70 % berechnet. Aus der Differenz der tatsächlichen und der berechneten Gewichtszunahme findet man unter Benützung der Analyse des Endproduktes, daß 4,19 %, also rund 4 % des angewandten Siliciums sich verflüchtigt hatten, ein Wert, der, obwohl hoch erscheinend, doch mit der Stärke der beobachteten Sublimate im Einklang steht.

Reinigung der Silicium-Stickstoff-Verbindungen.

Die Silicium-Stickstoff-Verbindungen enthalten von der Darstellung her fast immer noch unverändertes Silicium. Nach dem Vorgang von P. Schützenberger und A. Colson[38]) wurde zur Entfernung desselben zunächst Ätzkali-Lösung angewandt. In einer Platinschale wurde solange mit wässeriger Kalilauge erhitzt, bis keine Gasbläschen mehr zu beobachten waren, was oft erst nach mehrstündigem Erhitzen der Fall war. Das dabei verdampfende Wasser wurde ständig wieder ersetzt, um eine zu starke Konzentration der Ätzkalilösung zu verhüten. Dabei entwichen neben Wasserstoff häufig stechend riechende, die Schleimhäute heftig reizende Gase.

---

37) Compt. rend. 121. 538 ff.

38) Compt. rend. 92 b. 1508 ff. (1881).

Die Entfernung der Kieselsäure geschieht hierauf nach Schützenberger und Colson durch Behandlung mit wässeriger Flußsäure. Die Arbeiten der genannten Autoren lassen genauere Angaben über die Konzentration der angewandten Flußsäure, Einwirkungsdauer derselben etc. vermissen.

Meist wurde bei der Reinigung der Nitride konzentrierte Flußsäure angewandt, seltener, um eine allzu starke Zersetzung zu vermeiden, verdünntere Flußsäure. In allen Fällen wurde die Substanz mindestens 1 bis 2 Tage mit der Säure stehen gelassen.

Wie später (s. Analysen) gezeigt werden wird, gelingt es auf diese Weise nur äußerst selten, von Kieselsäure freie Produkte zu erhalten, da die einmal auf irgend eine Weise entstandene Kieselsäure aus derartigen Körpern nur sehr schwierig, wenn überhaupt, zu entfernen ist. Es war daher allem Anschein nach ein sehr glücklicher Zufall, wenn Schützenberger und Colson ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse die richtige Formel Si_2N_3 (für das Siliciumsesquinitrid) aufstellen konnten.

Um die durch Zersetzung der Nitride entstandenen Fluorammonium und Kieselfluorammonium enthaltenden Sublimationsprodukte bequem bestimmen und auffangen zu können, wurde bei den ersten Versuchen die Flußsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbad vertrieben und hierauf im Trockenschrank bei 105 ° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch vorsichtiges stärkeres Erhitzen mit einem Bunsenbrenner wurden die Sublimationsprodukte entfernt und konnten auf einem darübergedeckten Uhrglase aufgefangen werden. Das Erhitzen wurde bis zur Konstanz fortgesetzt; die Differenz der beiden Wägungen ergab die Menge der Sublimationsprodukte. Dann folgte, um Eisenoxyd zu entfernen, ein Auswaschen mit heißer Salzsäure.

Nach diesem Verfahren erschien eine nachträgliche Oxydation der Nitride nicht ganz außerhalb der Möglichkeit gelegen. Aus diesem Grunde wurde späterhin zunächst das Nitrid abfiltriert und die ev. Bestimmung der Zersetzungsprodukte, in analoger Weise wie oben im Filtrat, vorgenommen. Ein nachträgliches Auswaschen mit Salzsäure erschien dann nicht mehr erforderlich.

Ein noch nicht mit Reagentien behandeltes Produkt, das nach der Analyse außer dem Nitrid Si_3N_4 nur ca. 4 % Kiesel-

säure, jedoch kein freies Silicium oder doch nur ganz geringe Mengen davon enthielt, wies nach der Behandlung mit Kalilauge und Flußsäure in der geschilderten Weise einen Kieselsäuregehalt von ca. 9 % auf.

Durch das Erhitzen mit Ätzkalilösung scheint also unter Umständen eine teilweise Zersetzung der Nitride stattzufinden.

Die Befreiung der Silicium-Stickstoff-Verbindungen von überschüssigem freiem Silicium läßt sich auch durch Behandeln mit einem Salpeter-Flußsäure-Gemisch vornehmen, das elementares Silicium mit lebhafter Reaktion löst. Wie jedoch später gezeigt werden wird, erfährt das Sesquinitrid Si_2N_3 dadurch eine vollständige Zersetzung, indem unter Stickstoffabspaltung das stickstoffärmere Silicocyan, SiN sich bildet. Das eigentliche Siliciumnitrid Si_3N_4 wird dagegen durch das Salpeter-Flußsäure-Gemisch nicht verändert.

Bei Gegenwart von viel freiem Silicium, wie das bei der Darstellung des Siliciumsesquinitrides der Fall ist (vgl. S. 40), tritt mit Salpeter-Flußsäure eine stürmische Reaktion ein; sie läßt sich mäßigen, indem man die Salpetersäure aus einem Tropftrichter langsam zutropfen läßt und durch ständiges Schütteln der Platinschale für einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion sorgt; ev. empfiehlt sich Kühlen durch Einstellen in kaltes Wasser.

An die Behandlung mit Flußsäure-Salpetersäure kann sich eine nochmalige Reinigung mit Flußsäure allein anschließen. Ein vorheriges Abfiltrieren des Nitrides ist in diesem Falle nicht notwendig. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei zunächst hauptsächlich nitrose Gase fortgehen. Wenn nur mehr Flußsäuredämpfe entweichen, beendigt man das Erwärmen und gibt noch konzentrierte reine Säure zu.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß die Art der Reinigung der Produkte für deren Zusammensetzung sehr wesentlich ist. Es erwies sich deshalb als notwendig, bei jeder einzelnen der später mitgeteilten Analysen genau anzugeben, in welcher Weise die betreffenden Körper gereinigt worden waren.

Die Analyse der Silicium-Stickstoff-Verbindungen.

Bestimmung des Siliciums.

Die Aufschließung der Nitride erfolgte wie bei der Silikatanalyse durch Schmelzen der Substanz mit Kalium-Natrium-Karbonat in einem Platintiegel.

Das zum Aufschließen verwendete Kalium-Natrium-Karbonat wurde vorher in einem kleinen Platintiegel entwässert und solange geschmolzen, bis keine Kohlensäure mehr entwich, um eine allzu lebhafte Gasentwicklung bei der Aufschließung zu vermeiden. Hierauf wurde zu der aufzuschließenden Substanz ein kompaktes Stück der erhaltenen Schmelze gegeben, etwa die 10 fache Gewichtsmenge, und zunächst vorsichtig auf dem Bunsenbrenner und schließlich ev. auf dem Gebläse bis zur Erzielung einer klaren Schmelze erhitzt. Wegen der starken Gasentwicklung ist es nötig, den Tiegel während der Aufschließung sorgfältig bedeckt zu halten.

Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Kieselsäure nach Treadwell, analytische Chemie II (1907) 370 ff. zur Wägung gebracht und rektifiziert.

Bestimmung des Stickstoffs.

Eine zuverlässige Bestimmung des Stickstoffs in den Siliciumnitriden ausfindig zu machen, erwies sich als mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Es kamen hauptsächlich drei Möglichkeiten der Zersetzung der Nitride zur Prüfung auf ihre Brauchbarkeit für quantitative Zwecke in Betracht:

1. Zersetzung durch Schmelzen mit Ätzkali,
2. Zersetzung durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln nach Art der Dumas'schen Methode,
3. Zersetzung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Oxydationsmitteln nach Art der Kjeldahl'schen Methode.

1.

Während die neben Silicium und Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Verbindungen beim Erhitzen mit Ätzkalilösungen ihren gesamten Stickstoff leicht in Form von Ammoniak abgeben, geschieht dies bei den durch direkte Synthese erhaltenen nur aus Silicium und Stickstoff bestehenden Nitriden erst durch eine pyrogene Reaktion. Es ist dies ein auffallender Unterschied von den aus Chlorsilicium als Ausgangsmaterial dargestellten wasserstoffhaltigen Körpern, auf den schon Schützenberger und Colson[39]) aufmerksam machten.

Mit einer Abnahme des Gehaltes an Wasserstoff scheint eine Zunahme der Beständigkeit gegen Hydroxyljonen Hand in Hand zu gehen. Das Siliciumtetramid und das Diimid werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. Das Silicium ist gegen Wasser beständig, wird dagegen von kochender Kalilauge leicht zerlegt.

Weil die Nitride ihren Stickstoff erst beim Schmelzen als Ammoniak abgeben, läßt sich die Vermutung aussprechen, daß sie denselben nicht in Ammoniakbindung enthalten.

Die Zersetzung der Nitride durch schmelzendes Ätzkali — diese Methode kommt natürlich nur für reine Siliciumstickstoffverbindungen, die also keinen Kohlenstoff enthalten, in Betracht — erfolgte in dem von Muthmann, Weiß und Riedelbauch[40]) angegebenen Apparat, den sie zur Bestimmung des Stickstoffs in Niobnitrid verwandten.

Das abgewogene Nitrid wurde zusammen mit einem Stück reinen Stangenätzkalis in Stanniol eingehüllt und in ein eisernes Zersetzungsrohr gebracht, das ungefähr in der Mitte eine leichte Knickung hatte, in der sich das geschmolzene Ätzkali ansammeln sollte, um nicht mit der dahinterliegenden 50 cm langen Schicht von Kupferoyxd in Berührung zu kommen. Dieses eiserne Zersetzungsrohr lag so auf einem Verbrennungsofen, daß seine beiden Enden $^1/_4$ m darüber hinausragten.

39) Compt. rend. 92 b. 1508 ff. (1881).

40) Lieb. Ann. 355. 97 b. ff.

Der Stickstoff wurde in einem Azotometer aufgefangen, das mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehen war, der es ermöglichte, das aufgefangene Gas zur Analyse in eine Gasbürette hinüberzudrücken. Als Absperrflüssigkeit diente fast immer 28,6 %ige reine Ätzkalilösung.

Die Zersetzung wurde in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Die Kohlensäure wurde aus einem größeren Thiele'schen Apparat entnommen. Obgleich die Luft aus demselben vor der Benützung durch einen flotten CO_2-Strom aus einem Kipp'schen Apparat zum größten Teil verdrängt wurde, war die entwickelte Kohlensäure auch nach wiederholter Benützung des Thiele'schen Apparates nie vollständig luftfrei.

Zwischen Zersetzungsrohr und Eudiometer wurde ein Dreiwegehahn eingeschaltet, der es ermöglichte, einen raschen Strom von Kohlensäure längere Zeit durch den Apparat zu senden, ohne eine Erschöpfung der Ätzkalilösung befürchten oder dieselbe häufig ablassen zu müssen. Nach ein- und sogar zweistündigem Durchleiten der Kohlensäure blieben im Eudiometer immer noch, wenn auch sehr geringe, Luftmengen unabsorbiert, die jedoch bei der Ablesung berücksichtigt wurden.

Nachdem so die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, wurde zunächst das Kupferoxyd erhitzt und die Erhitzung dann allmählich auf die Substanz ausgedehnt. Die Zersetzung verlief rasch, sie war meist in etwa 10 Minuten schon vollendet. Das entwickelte Gas wurde in jedem Falle einer vollständigen Gasanalyse unterzogen. Bei zwei auf diese Weise ausgeführten Stickstoffbestimmungen enthielt dasselbe ca. 8 bis 10 % CO und ca. 26 bezw. 31 % H, also 34 bezw. 41 % Verunreinigungen.

Um die beträchtlichen Beimengungen von Wasserstoff, die vermutlich aus dem mit dem Ätzkali reagierenden Stanniol herrührten, zu vermeiden, wurden Schiffchen aus getriebenem Nickel angewandt, in welche die Substanz neben einer Stange Ätzkali gebracht wurde. Diese Maßregel hatte nur in wenigen Fällen die gewünschte Wirkung. Die Vermutung, daß der Wasserstoff aus dem Stanniol durch das Kaliumhydroxyd entwickelt werde, bestätigte sich nicht, es zeigte sich vielmehr, daß derselbe aus dem

in Ätzkali immer enthaltenen Wasser herrührte, dessen Dampf an den Wänden des glühenden Eisenrohres in bekannter Weise zersetzt wurde. Als in einem Falle etwas feuchtes Ätzkali angewendet wurde, enthielt das entwickelte Gasgemenge ca. 69 % H!

Auffallend war der trotz der verhältnismäßig niederen Temperatur (Dunkelrotglut) immer zu konstatierende Gehalt an Kohlenoxyd, das jedenfalls durch Reduktion des Kohlendioxyds am Eisenrohr gebildet wurde. Derselbe schwankte zwischen 1,5 und 10 %.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für Stickstoff stimmten in einigen Fällen befriedigend überein; andere in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen gaben jedoch keine genügende Übereinstimmung. Der beträchtliche Gehalt von beigemengtem Wasserstoff und Kohlenoxyd übte auf die Genauigkeit der Bestimmungen einen ungünstigen Einfluß aus.

Ferner erwies sich die nach jedesmaliger Benützung nötige Reinigung und Neubeschickung der eisernen Röhre als sehr lästig.

Die genannten Übelstände ließen diese Art der Stickstoffbestimmung nicht als eine allen Anforderungen genügende erscheinen. Deshalb wurde sie verlassen, insbesondere auch im Hinblick darauf, daß die Bildung von cyansaurem Kali nicht ganz ausgeschlossen erschien (vgl. Deville und Wöhler, Lieb. Ann. 104, 256 (1857).

2.

P. Schützenberger und A. Colson[41]), die als erste eine Analyse des Siliciumnitrides ausführten, wandten zur Stickstoffbestimmung ein Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd an. Diese Autoren erwähnen außerdem nur, daß sie die Volumenmethode von Dumas angewandt hätten; weitere Angaben finden sich bei ihnen nicht.

Ich versuchte zunächst die Stickstoffbestimmung in dieser Weise auszuführen unter Verwendung eines Rohres aus schwer schmelzbarem böhmischen Glase. Die zur Luftverdrängung dienende Kohlensäure wurde in der oben angegebenen Weise ent-

41) Compt. rend. 92 b, 1508 ff. (1881).

wickelt. Hinter dem die Substanz und das Oxydationsgemisch enthaltenden Schiffchen waren zwei reduzierte Kupferstopfen eingeschaltet, um ev. gebildete nitrose Gase zu reduzieren.

Es zeigte sich, daß die Gasentwicklung nur sehr langsam vor sich ging und trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches gelang es keine einzige Bestimmung in dieser Weise zu Ende zu führen, da infolge der notwendigen starken und anhaltenden Erhitzung das Glasrohr so weich wurde, daß es durch den im Innern herrschenden Gasdruck aufgeblasen wurde.

Um diesem Übelstande abzuhelfen, wurde das Glasrohr durch ein innen glasiertes Porzellanrohr ersetzt und dasselbe, um eine raschere Zersetzung der Substanz zu erreichen, mit direkter Flamme erhitzt. Trotzdem ging die Gasentwicklung nur äußerst langsam vor sich. So war z. B. bei einer Bestimmung die Stickstoffentwicklung erst in 4 Stunden beendigt und dann wurden noch über 10 % Stickstoff zu wenig gefunden.

Ein Versuch, statt des Bleichromat- Bleioxyd-Gemisches Kaliumdichromat anzuwenden, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es entstand wohl ein grüngefärbter Körper der Chromistufe, aber die Stickstoffentwicklung ging noch träger vor sich: bei einer Bestimmung wurden in $5^1/_2$ Stunden nur 6 ccm Stickstoff entwickelt, die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge.

Schließlich wurde versucht, durch Erhöhung der Temperatur eine raschere und vollständigere Zersetzung der Substanz herbeizuführen. Zu dem Zweck wurde die Porzellanröhre in dem Heräusschen Platinfolienofen erhitzt, in den sie mit Asbestschnur eingedichtet wurde. Außerdem wurde ein Le Chatelier'sches Thermoelement mit eingebaut, das die Zersetzungstemperaturen zu bestimmen gestattete.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Tl. Bleichromat und 1 Tl. Bleioxyd wurde der Beginn der Zersetzung bei einer zwischen 700 ° und 800 ° liegenden Temperatur beobachtet. Sie verlief bei dieser Temperatur verhältnismäßig langsam; es wurde deshalb die Hitze allmählich auf 1000 ° gesteigert. In etwa 1 Stunde war dann die Zersetzung beendigt, nicht aber die Gasentwicklung, da durch Dissoziation des Kohlendioxyds ständig kleine Mengen von Kohlen-

oxyd gebildet wurden (während der ca. 1 Stunde beanspruchenden Bestimmung etwa 1 bis 2 cm^3).

Durch Anwendung eines Gemenges von 1 Tl. Bleichromat, 1 Tl. Bleisuperoxyd und 1 Tl. Bleioxyd gelang es, den Beginn der Reaktion auf 500 ° bis 600 ° herabzusetzen; es wurde aber auch hier schließlich bis 1000 ° erhitzt, um eine vollkommene Zersetzung sicher zu erreichen.

Obwohl zwei Kupferstopfen angewendet wurden, enthielt das entwickelte Gas bei Verwendung von Bleisuperoxyd in einigen Fällen Sauerstoff beigemengt (in einem Fall ca. 18 %); CO war dann nicht vorhanden, während es sonst fast stets gefunden wurde.

Durch die erreichte hohe Temperatur schmolz das Oxydationsgemisch zu einer homogenen schwarzen Masse, während es in den gewöhnlichen Verbrennungsöfen, wie sie für die Elementaranalyse verwendet werden, nur zusammenfrittete, ein Umstand, der wohl zum Teil an den zu niederen Resultaten Schuld hatte.

Durch die mit der Zersetzung verbundene heftige Gasentwicklung kam es vor, daß etwas von dem Oxydationsgemisch über den Rand der Schiffchen hinausspritzte und ein Ankleben derselben an die Glasur der Porzellanröhre eintrat. Um das zu verhüten, wurde sofort nach beendigter Zersetzung das noch glühende Schiffchen mittels eines eisernen Hakens herausgeholt.

Ferner erwies es sich als günstig, die Substanz mit dem Oxydationsgemisch innig zu vermengen; sie wurde damit staubfein in einer Achatreibschale verrieben, das Gemenge in ein Porzellanschiffchen gebracht, die Achatschale mit einer kleineren Menge des Oxydationsgemisches nachgespült und dasselbe als Decke auf den Schiffcheninhalt gegeben.

Die so ausgeführten Bestimmungen ergaben durchweg befriedigende Resultate.

3.

Es lag nahe zu versuchen, ob die für die allermeisten organischen Körper ebenso einfache als exakte Methode der Stickstoffbestimmung nach K j e l d a h l sich nicht für die Stickstoffbestimmung in den Siliciumnitriden mit Vorteil in Anwendung bringen ließe.

a) Das Nitrid wurde mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Kaliumsulfat und Kupferoxyd je 3 Stunden in einem Kjeldahlkölbchen zum gelinden Sieden erhitzt und hierauf das gebildete Ammoniak nach Zersetzung mit Ätzkalilösung in $^1/_2$ n H_2SO_4 aufgefangen und mit $^1/_4$ n NH_3 zurücktitriert.

0,1091 gr eines 29,30 % N enthaltenden Produktes, das aus mit SiO_2 verunreinigten Silicocyan, SiN (s. S. 46) bestand, lieferten 0,0142 gr NH_3 entsprechend 10,73 % N.

0,0520 gr eines ungereinigten Siliciumnitrides mit 37,43 % N gaben 0,00996 gr NH_3 entsprechend 15,77 % N.

b) Es wurde versucht, ob durch längere Erhitzungsdauer und Anwendung rauchender Schwefelsäure sich vielleicht eine vollständigere Zersetzung erreichen ließe; bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wie oben wurde die Erhitzungsdauer auf die doppelte Zeit, also 6 Stunden, ausgedehnt. Aus 0,2163 gr des silococyanhaltigen Körpers mit 29,30 % N entstanden 0,0345 gr NH_3 entsprechend 13,12 % N.

0,3038 gr des ungereinigten Nitrides mit 37,43 % N bildeten 0,0632 gr NH_3 entsprechend 17,13 % N.

Demnach wurde trotz der stärkeren Säure und der längeren Erhitzungsdauer die Zersetzung der Substanz verhältnismäßig wenig gesteigert. Noch nicht die Hälfte des in den beiden Körpern enthaltenen Stickstoffs wurde in Ammoniak übergeführt, sodaß diese Methode für quantitative Zwecke als unbrauchbar bezeichnet werden muß.

Analysen.

Die Analysen erfolgten in der in dem vorstehenden Abschnitt „Die Analyse der Silicium-Stickstoff-Verbindungen“ ausführlich beschriebenen Weise; die Bestimmung des Siliciums durch Schmelzen mit $KNaCO_3$, die des Stickstoffs meist durch Oxydation mittels eines Gemisches von PbO und $PbCrO_4$ bezw. PbO, PbO_2 und $PbCrO_4$.

A. Das Siliciumsesquinitrid, Si_2N_3.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Siliciumsesquinitrides diente ein, wie früher angeführt, selbst hergestelltes und gereinigtes, aus Aluminium krystallisiertes Silicium von folgender Zusammensetzung (Mittel aus 3 Analysen):

Si	98,52 %
Fe	0,37 „
Cu	0,12 „
SiO_2	0,72 „
	99,73 %

Dasselbe wurde aufs feinste pulverisiert angewandt. Über dieses Silicium wurde in dem vorbeschriebenen Apparat unter allmählichem Erwärmen ein Strom reinen Stickstoffs geleitet, wobei zum Schluß die Temperatur im Verlaufe einer Stunde von 1300 ° auf 1400 ° erhöht wurde.

1. Produkt:

Das graue, noch freies Si enthaltende Rohprodukt wurde zur Entfernung desselben solange mit KOH-Lösung in einer Platinschale erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war; es war dies nach ca. 10 stündigem Erhitzen der Fall. Hierauf wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde zur Konstanz getrocknet und gewogen. Zur Entfernung der verunreinigenden Kieselsäure erfolgte darauf eine Behandlung mit Flußsäure. Es wurde mit 10 gr konzentrierter Flußsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, um eine allzustarke Zersetzung des Nitrides zu verhüten, längere Zeit stehen gelassen und die HF darauf durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt. Durch vorsichtiges,

etwas stärkeres Erwärmen mittels eines Bunsenbrenners wurden hierauf die durch Einwirkung der Flußsäure auf das Sesquinitrid entstandenen Zersetzungsprodukte aus der Substanz heraussublimiert. Es wurde dies bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Zum Schlusse erfolgte noch ein Erwärmen und Auswaschen mit Salzsäure, hauptsächlich zur Entfernung des Eisenoxyds.

4,1051 gr des äußerlich dunkelgrauer Zigarrenasche gleichenden Rohproduktes hinterließen z. B. nach Behandlung mit KOH-Lösung 1,8083 gr Rückstand entsprechend 44,05 %.

Das Rohprodukt bestand also über die Hälfte aus unverändertem Silicium. Nach Behandlung mit HF blieb ein Rückstand von 1,1865 gr, der einer Ausbeute von 28,90 % des Rohproduktes entspricht.

Nach der folgenden Analyse enthielt dasselbe noch 19,84 % SiO_2 als Verunreinigung, wodurch sich die Ausbeute, auf reines Sesquinitrid berechnet, auf 23,17 % reduziert.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,1965 gr Rektif. SiO_2: 0,2342 entspr. 55,94 % Si
„ 0,2522 „ „ „ 0,2994 „ 55,72 „ „
Mittel: 55,83 % Si

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0,0750 gr	0,0801 gr	0,0739 gr
Entw. Gas	24,5 cm³	25,1 cm³	25,3 cm³
CO	1,3 „	0,8 „	1,4 „
N	23,2cm³ 21° C	24,3 cm³ 19° C	23,9 cm³ 18° C
Barometerstand	716 mm 22° C	715,5 mm 21° C	719,5 mm 21° C
red. Barometerstand	697,5 mm (20%ige KOH[42])	701 mm (28,6%ige KOH)	706 mm (28,6%ige KOH)
% N	32,96	32,71	35,24
Mittel:	33,64 % N.		

42) Bei sämtlichen folgenden Versuchen wurde das Gas über 28,6 %iger Kalilauge gemessen.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß das untersuchte Nitrid trotz andauernder Behandlung mit Flußsäure noch Sauerstoff enthielt, wie schon oben unter „Reinigung der Nitride“ angeführt.

Der analysierte Körper bestand also aus:

Si	55,83 %	
N	33,64 „	
O	10,53 „	(aus der Differenz)
	100,00 %	

Aus diesen Daten läßt sich keine einfache Formel für den Si, N und O enthaltenden Körper errechnen (Si, N und O stehen dabei im Verhältnis Si : N : O = 2,998 : 3,649 : 1).

Bei einer einzigen der im Folgenden angeführten Analysen führte der Prozentgehalt an Si, N und O auf ein einfaches rationales Verhältnis; bei allen anderen jedoch konnte ein solches nicht beobachtet werden. Außerdem war der Sauerstoffgehalt bei den verschiedenen Produkten ein wechselnder. In dem genannten einzigen Falle dürfte es sich demnach um ein Spiel des Zufalles handeln.

Daraus ergibt sich, daß der Sauerstoff in Form von SiO_2 in den Nitriden vorhanden war.

Aus dem Prozentgehalt an O (a) berechnet sich das an O gebundene Si in % zu: $x = \frac{28{,}3}{32} a.$

Im obigen Falle ergibt sich für x 9,31; danach enthielt die Substanz:

Si	46,52 %	
N	33,64 „	
SiO_2	19,84 „	
	100,00 %	

Die Zusammensetzung des Nitrides berechnet sich hiernach zu:

58,03 % Si	Theorie für Si_2N_3:	57,39 % Si	
41,97 „ N		42,61 „ N	

Das atomistische Verhältnis von Si und N ergibt sich aus diesen Prozentzahlen als 2 : 2,92.

2. Produkt:

Es wurde versucht, den SiO_2-Gehalt der obigen Substanz zu vermindern und zu diesem Zwecke der Rest derselben (ca. 0,5 gr) mit 10 ccm konzentrierter HF 1½ Tage stehen gelassen, hierauf mit Wasser verdünnt, von der HF durch einen Kautschuktrichter abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.

Wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, gelang es auf diese Weise nicht, die Kieselsäure vollständig zu entfernen. Der SiO_2-Gehalt blieb im Gegenteil verhältnismäßig hoch, ein Beweis, wie hartnäckig von diesen Körpern (es wurde dies auch vom krystallisierten Element Si beobachtet) SiO_2 festgehalten wird.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,1276 gr Rektif. SiO_2: 0,1562 gr enstpr. 57,45 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0,0899 gr	0,0923 gr
Entw. Gas.	40,9 cm^3	30,8 cm^3
O	11,1 „	—
Reiner N	29,8 cm^3 N 23½ °C.	30,8 cm^3 N 20 °C.
Barom.	722,5 mm 20½ °C.	719,5 mm 21 °C.
red. Barom.	704,5 „	704,5 „
% N	35,37	36,04
Mittel:	**35,70** % N.[43])	

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung dieses Körpers:

Si 57,45 %	bezw.	Si	51,39 %
N 35,70 „		N	35,70 „
O 6,85 „		SiO_2	12,91 „
100,00 %			100,00 %

43) Ein Wert 33,31 % N wurde nicht zur Berechnung des Mittelwertes herangezogen.

Das prozentige Verhältnis von Si, und N in dem Nitrid berechnet sich daraus zu:

Si 59,01 %
N 40,99 „

Das atomistische Verhältnis Si : N ist demnach: 2 : 2,81.

Der Umstand, daß die Substanz durch die nochmalige Behandlung mit konzentrierter HF eine Abnahme des Prozentgehaltes an N erfuhr, läßt sich in folgender Weise erklären:

Wie aus den oben mitgeteilten Analysen des 1. Produktes hervorgeht, enthielt dasselbe 0,64 % Si mehr als der Theorie für das einen Bestandteil desselben bildende Sesquinitrid entspricht. Ein Gehalt an elementarem Si verriet sich schon durch die grauliche Färbung der Substanz. Trotz 10 Stunden langen Erwärmens mit KOH-Lösung konnte dasselbe also nicht vollständig entfernt werden. Durch eine nochmalige Behandlung dieser Substanz mit konzentrierter HF, durch welche elementares Si nicht, das Nitrid aber merklich zersetzt wird, mußte der Prozentgehalt an Silicium notwendig eine Erhöhung erfahren.

3. Produkt.

Darstellungsweise und Reinigung waren dieselben wie bei Produkt 1.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,0838 gr Rekt. SiO_2: 0,1018 gr entspr. 57,01 % Si.

N-Bestimmung:
(mittels KOH und Oxydation des NH_3)

	I	II
Substanz	0,0484 gr	0,0421 gr
Entw. Gasmenge	61,7 cm^3 b/23° C.	18,6 cm^3 b/22°
CO	1,2 cm^3	1,1 cm^3
H	41,3 „	0,7 „
Reiner N	19,2 cm^3 b/23° C.	16,8 cm^3 b/22° C.
Barom.	719 mm b/20°	719 mm b/20° C.
red. Barom.	701 1/2 mm	702 1/2 mm
% N	42,22	42,68
Mittel:	**42,45** % N.	

Das Ergebnis dieser Analyse:

57,01 %	Si	kommt der Theorie:	57,39 % Si
42,45 „	N		42,61 „ N
99,46 %			100,00 %

sehr nahe. Das Verhältnis von Si und N berechnet sich zu 2 : 3,01, entspricht also der Formel des Sesquinitrides sehr genau.

Auffällig mußte es erscheinen, daß dieses Produkt anscheinend vollständig frei von SiO_2 war, trotzdem es ganz analog wie die anderen behandelt worden war. Es gelang sonst nie, kieselsäurefreie Produkte zu erhalten.

B. Das Silicocyan, SiN.

Das zur Darstellung des Silicocyans verwandte Silicium war dasselbe, das zur Darstellung des Siliciumsesquinitrides gedient hatte. Auch wurde das Rohprodukt in gleicher Weise durch Erhitzen des fein gepulverten Materials in einer Stickstoffatmosphäre bis zu einer Endtemperatur von 1400 ° erhalten, die von 1300 ° im Verlaufe einer Stunde erreicht wurde.

1. Produkt.

Der Gedanke lag nahe, einen Versuch zu machen, das freie Silicium durch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure zu entfernen, das bekanntlich Si unter lebhafter Reaktion sehr leicht löst.

3,3839 gr des grauweißen Rohproduktes wurden in einer Platinschale mit 10 gr konzentrierter HF versetzt, und tropfenweise so lange konzentrierte HNO_3 zugegeben, bis keine Reaktion mehr eintrat. Flußsäure und Salpetersäure wurden hierauf durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt und durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner das als Zersetzungsprodukt des Nitrides auftretende Kieselfluorammonium wegsublimiert. Schließlich wurde noch mit heißer Salzsäure gewaschen.

Es wurden 2,2560 gr des gereinigten Produktes entsprechend einer Ausbeute von 66,67 % erhalten. Das gereinigte Produkt enthielt nach der folgenden Analyse noch 13,55 % SiO_2, so daß sich die Ausbeute an reinem Silicocyan auf 1,9618 gr d. h. 57,63 % erniedrigt.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2925 gr Rekt. SiO_2: 0,4030 gr entspr. 64,66 % Si
„ 0,2776 „ „ „ „ 0,3831 „ „ „ 64,77 „ „
Mittel: 64,72 % Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0,1438 gr	0,0821 gr
Entw. Gasmenge	37,5 cm^3	26,8 cm^3
O	—	4,8 „
Reiner N	37,5 cm^3 b/21° C.	22,0 cm^3 b/23½° C.
Barom.	718 mm b/24°	714 mm b/24°
red. Barom.	701½ mm	695½ mm
% N	27,95	28,23
Mittel:	**28,09** % N.	

Zusammensetzung dieser Substanz:

a) Si 64,72 %
N 28,09 „
O 7,19 „
100,00 %

b) Si 58,36 %
N 28,09 „
SiO_2 13,55 „
100,00 %

Berechnet man den O auf SiO_2, so ergibt sich die Analyse b).

Die prozentige Zusammensetzung des Nitrides wird daraus gefunden zu:

Si 67,51 % Für SiN würde sich berechnen: Si 66,89 %
N 32,49 „ N 33,11 „

Für das atomistische Verhältnis Si zu N folgt daraus 1 : 0,97; dasselbe kommt also dem für SiN theoretischen sehr nahe.

Die obigen Analysen führten also zu dem überraschenden Ergebnis, daß aus in analoger Weise dargestellten Rohprodukten, je nachdem die Entfernung des unveränderten Siliciums durch Kochen mit Ätzkalilösung oder durch Behandlung mit Salpeter-Flußsäure erfolgt, zwei verschiedene Körper erhalten werden. Der eine von der Formel Si_2N_3, das Siliciumsesquinitrid, ist mit dem

von P. Schützenberger und A. Colson zuerst analysierten, dem einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Siliciumnitrid identisch, das durch Erhitzen von Silicium in einer N-Atmosphäre erhalten wird. Der andere von der Formel SiN, das Silicocyan, besitzt eine dem Cyan analoge Zusammensetzung.

2. Produkt.

Auch bei dem obigen Produkte wurde versucht, die Kieselsäure durch eine nochmalige Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure möglichst zu entfernen und zu diesem Zwecke 1½ Tage mit 15 ccm konzentrierter HF stehen gelassen, darauf von derselben abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Wie nachstehende Analyse zeigt, war der Erfolg verhältnismäßig gering, indem nicht einmal die Hälfte der Kieselsäure entfernt wurde.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2675 gr Rekt. SiO_2: 0,3694 gr entspr.: 64,81 % Si.

N-Bestimmung:

Substanz	0,0875 gr
Entw. Gasmenge	23,5 cm^3
O	0,2 „
Reiner N	23,3 cm^3 $^b/_{17}{}^0$C.
Barom.	723 mm $^b/_{18}{}^0$
red. Barom.	710½ mm
% N	29,30 %

Zusammensetzung dieser Substanz.

Si	64,81 %	Si	59,60 %
N	29,30 „	N	29,30 „
O	5,89 „	SiO_2	11,10 „
	100,00 %		100,00 %

Für das Nitrid berechnet sich daraus folgende Zusammensetzung:

Si 67,04 %
N 32,96 „

Diesem Körper entspricht die Formel: Si : N = 1 : 0,99.

C. Das „normale" Siliciumnitrid, Si_3N_4.

(In Zukunft kurz „Siliciumnitrid" genannt.)

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen, daß aus analog, durch Erhitzen von Silicium in einer N-Atmosphäre von 1300 ° bis 1400 ° im Verlaufe einer Stunde, dargestellte Substanzen, je nachdem man sie zur Entfernung des unveränderten Siliciums mit heißer Ätzkalilösung oder mit einem Salpeter-Flußsäure-Gemisch behandelte, zwei Nitride von verschiedenem Stickstoffgehalt, das Sesquinitrid Si_2N_3 und das Silicocyan SiN erhalten wurden, rollte die Frage auf, welches von beiden in dem noch nicht mit Reagentien behandelten Rohprodukt vorhanden sei oder ob sich ev. beide darin vorfänden.

Es war möglich, daß das Silicocyan SiN ursprünglich vorhanden war und durch das Erwärmen mit der KOH-Lösung eine Abspaltung von Si erfuhr, ebenso konnte aus primär gebildetem Si_2N_3 unter dem Einflusse der Salpeter-Flußsäure eine Abspaltung von Stickstoff erfolgen. Ferner bestand eine vierte Möglichkeit darin, daß keiner der erhaltenen Körper in der ursprünglich vorhandenen Substanz, dem „Rohprodukt", zugegen war, sondern daß sie beide Zersetzungsprodukte eines noch unbekannten Körpers darstellten, der durch die beiden verschiedenartigen Reagentien in verschiedener Weise verändert wurde.

Der einfachste Weg, der Lösung dieser Frage näher zu kommen, schien der, das Silicium in der Stickstoffatmosphäre solange zu erhitzen, bis es vollständig mit Stickstoff gesättigt wurde und das erhaltene Produkt ohne jede vorherige Reinigung zu untersuchen.

Dadurch, daß die aus schwerst schmelzbarem, unglasiertem Berliner Porzellan bestehenden Schiffchen auf Hartporzellanplatten gestellt wurden, gelang es, ein Anschmelzen vollständig zu

verhüten und so die Stickstoffaufnahme mit der Wage zu verfolgen. Eine Vorrichtung in der Art eines Schlittens erwies sich als zweckmäßig, um die Schiffchen ohne Substanzverlust in das Rohr einzuführen.

Das Silicium wurde auf zwei Schiffchen verteilt. Erhitzt wurde im Laufe einer Stunde von 1300 ° auf die Höchsttemperatur von 1400 °. Da durch das Erhitzen ein Fritten der Substanz eintrat, wurde sie jedesmal in einer Achatreibschale staubfein pulverisiert. Es sollte dadurch die Aufnahme des Stickstoffs erleichtert werden. Durch das wiederholte Pulvern gelang es schließlich, eine Substanz von äußerst feiner Verteilung zu bekommen.

Aus nachstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, in welcher Weise die Stickstoff-Bindung erfolgte.

(Die durch das Pulverisieren eingetretenen Substanzverluste sowie die zur Analyse entnommenen Proben sind bei der Berechnung der Gewichtszunahme des Si (letzte Rubrik) berücksichtigt.)

Si in einer N-Atmosphäre von 1300° auf 1400° erhitzt.

Dauer des Erhitzens	1. Schiffchen			2. Schiffchen			Zunahme der beiden Schiffchen	Zunahme auf angew. Si berechnet
	Substanz	Zunahme	in %	Substanz	Zunahme	in %		
1 Stunde	2,0693 gr	0,4763 gr	23,01	1,9472 gr	0,4260 gr	21,88	22,47 %	22,47 %
2 Stunden	2,4544 „	0,3518 „	14,33	2,3587 „	0,3429 „	14,53	14,43 „	17,68 „
3 „	2,9003 „	0,2468 „	8,51	2,6028 „	0,1802 „	7,76	7,76 „	10,87 „
4 „	2,8453 „	0,1121 „	3,94	3,0834 „	0,0741 „	3,11	3,11 „	4,74 „
5 „	2,7088 „	0,0384 „	1,42	2,5469 „	0,0227 „	1,16	1,16 „	1,81 „
6 „	2,4377 „	0,0154 „	0,63	2,1735 „	0,0115 „	0,58	0,58 „	0,92 „
7 „	2,5279 „	—0,0018 „	0,07	2,0964 „	0,0034 „	0,03	0,03 „	0,05 „
								58,54 %

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, verteilte sich die Gewichtszunahme ziemlich gleichmäßig auf die beiden Schiffchen.

Das nach einstündigem Erhitzen erhaltene Produkt war noch von dunkelgrauer Färbung; bei weiterem Erhitzen ging dieselbe über hellgrau in ein schmutziges grauweiß über; auch das mit Stickstoff gesättigte Endprodukt war nicht rein weiß gefärbt.

Beim 5 maligen Erhitzen konnte in der (S. 21) angegebenen Weise nur eine sehr schwache, beim 6 maligen keine Stickstoffabsorption mehr wahrgenommen werden.

Bei diesen Versuchen wurde größte Sorgfalt darauf verwendet, Sauerstoff nach Möglichkeit auszuschließen und vor dem Beginne des Erhitzens ca. 1 Stunde zur Verdrängung der Luft ein anfangs lebhafter, dann allmählich ruhigerer N-Strom durch das Rohr geschickt, hinter dessen Ende nach der Sicherheitsflasche (vgl. S. 18) noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geschaltet wurde, um das Eindringen auch von Spuren von Feuchtigkeit auf dieser Seite zu verhüten. Ferner wurden die Schiffchen nach beendigter Erhitzung immer vollständig im Stickstoff-Strom erkalten lassen. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln beanspruchte jeder der Versuche ca. 8 Stunden.

Trotz dieser Vorkehrungen konnte aus der Gewichtszunahme der Substanz allein kein zuverlässiger Schluß auf deren Stickstoffaufnahme gezogen werden und zwar aus zwei Gründen: Einmal bestand die Möglichkeit, daß doch Sauerstoff von der Substanz aufgenommen worden sein könnte; außerdem war schon bei früheren Versuchen beobachtet worden (vgl. S. 29), daß das Si bei den in Frage kommenden Temperaturen in merklichen Mengen verdampft. In ersterem Falle hätte dann die Stickstoffaufnahme zu hoch, in letzterem zu niedrig erscheinen müssen. Es erwies sich somit als notwendig, die Stickstoff-Bindung auch auf Grund von Analysen zu verfolgen. Diese sind im Folgenden mitgeteilt:

Analysen.

Angewandtes Silicium: (Aus Al krystallisiert, staubfein gepulvert.)

Si	97,40 %
Al	1,51 „
Fe	0,26 „
Cu	0,12 „
SiO_2	0,41 „
	99,70 %

I. Nach 4stündigem Erhitzen im N-Strom.

Unter dem Mikroskop erschien das Produkt im durchfallenden Licht grau, im auffallenden rein weiß. Die Substanz ließ keinerlei Krystallformen erkennen; sie bestand aus flockigen, amorphen Gebilden. Die weiße Masse enthielt vereinzelte schwarze Partien von unverändertem Si.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,1888 gr Rekt. SiO_2: 0,2396 gr entspr. 59,56 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0,1110 gr	0,1030 gr
Entw. Gasmenge	33,30 cm³	32,0 cm³
CO	0,30 „	—
O	—	0,5 „
Reiner N	33,0 cm³ b/20° C.	31,5 cm³ b/19° C.
Barom.	721 mm b/17½°	722½ mm b/18°
red. Barom.	706½ mm	708½ „
% N	32,20	33,33
Mittel:	**32,76** % N.	

Ferner war in der Substanz aus dem Silicium stammendes Al und Cu enthalten, die im Filtrate der SiO_2-Bestimmung ermittelt wurden.

Fe-, Al- und Cu-Bestimmung.

Substanz: 0,1888 gr $(Al,Fe)_2O_3$: 0,0067 gr Al + Fe[44]): 1,88 %
„ 0,1888 „ CuO: 0,0002 „ Cu: 0,08 „

Zusammensetzung dieser Substanz.

Si	59,56 %	Si	54,50 %
N	32,76 „	N	32,76 „
Al, Fe, Cu	1,96 „	Al, Fe, Cu	1,96 „
O	5,72 „	SiO_2	10,78 „
	100,00 %		100,00 %

44) Auf Al berechnet.

Berechnet man den vorhandenen O auf SiO_2, eine Annahme, die allerdings etwas willkürlich erscheint, so kommt man auf die letztgenannte Zusammenstellung. Aus derselben würde sich für das Nitrid ergeben:

Si 62,46 %
N 37,54 „

Daraus folgt das atomistische Verhältnis Si : N = 1 : 1,21 d. h. das Silicium hatte schon mehr N aufgenommen als der Formel SiN entspricht; das Silicocyan bildet sich demnach beim direkten Erhitzen von Si in einer N-Atmosphäre nicht, es stellt vielmehr ein Spaltungsprodukt eines primär gebildeten stickstoffreicheren Nitrides dar.

Macht man die Annahme, der Sauerstoff sei in Form von SiO gebunden, so würde für das Nitrid sich folgende Zusammensetzung ergeben:

Si 57,53 %
N 42,47 „

danach wäre das Verhältnis in Atomen ausgedrückt Si : N = 1 : 1,49.

Wie später gezeigt werden wird, bildet sich aber bei andauerndem Erhitzen von Si im Stickstoff-Strom bis zur Sättigung desselben kein stickstoffreicheres Nitrid als Si_3N_4, dessen Formel dem atomistischen Verhältnis Si : N = 1 : 1,33 entspricht. Da nach dem viertmaligen Erhitzen das Si dem Sättigungspunkte schon ziemlich nahe war (die Gewichtszunahme betrug 55,76% des angewandten Siliciums gegen 58,54% bei der Sättigung), so erscheint die Annahme berechtigt, daß der Körper sich der Zusammensetzung Si_3N_4 näherte. Diese Annahme hat aber die notwendige Voraussetzung, daß der Sauerstoff in Form von SiO_2 vorhanden war.

II. Nach 5stündigem Erhitzen im N-Strom:

Unter dem Mikroskop zeigte dieses Produkt dasselbe Aussehen wie das 4 Stunden erhitzte.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2975 gr Rekt. SiO_2: 0,3752 gr entspr. 59,19 % Si
„ 0,1557 „ „ „ 0,1952 „ „ 58,84 „ „
Mittel: 59,02 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz:	0,0909 gr	0,0806 gr	0,0734 gr
Entw. Gasmenge: N	30,0 cm^3 b/20½°	28,0 cm^3 b21½°	25,0 cm^3 b/21°
Barom.	727½ mm b/20°	725 mm b/20°	723,5 mm b/20°
red. Barom.	712 „	709 „	707½ „
% N	35,96	37,56	36,81
Mittel:		36,78 % N.	

Al-, Fe-, Cu-Bestimmung:

Substanz: 0,1557 gr $(Al,Fe)_2O_3$: 0,0053 gr $Al + Fe$[45]): 1,81 %
„ 0,1557 „ CuO: 0,0002 „ Cu: 0,10 %

Zusammensetzung dieser Substanz.

Si	59,02 %	Si	56,99 %
N	36,78 „	N	36,78 „
Al-Fe-Cu	1,91 „	Al-Fe-Cu	1,91 „
O	2,29 „	SiO_2	4,32 „
	100,00 %		100,00 %

Bei Berechnung des O auf SiO_2 erhält man die letztere Analyse. Nach derselben ist die Zusammensetzung des Nitrides:

Si 60,78 %
N 39,22 „

daraus ergibt sich für das Nitrid die Formel: Si : N = 1 : 1,30.

III. Nach 7stündigem Erhitzen im N-Strom.

Das Produkt war grauweiß gefärbt. Unter dem Mikroskop waren graue amorphe Flocken zu sehen, die im auffallenden Lichte rein weiß erschienen; ganz vereinzelt zeigten sich schwarze, glänzende Krystalle ($FeSi_2$?) und durchsichtige farblose amorphe Flocken (SiO_2?).

45) Auf Al berechnet.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2107 gr Rekt. SiO_2: 0,2617 gr entspr. 58,29 % Si
„ 0,4237 „ „ „ 0,5292 „ „ 58,62 „ „
Mittel: 58,46 % Si

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0,0628 gr	0,0742 gr	0,0672 gr
Entw. Gasmenge	24,7 cm^3	31,4 cm^3	23,7 cm^3
O	3,4 „	5,8 „	—
Reiner N	21 3 cm^3 b/21°	25,6 cm^3 b/19½°	23,7 cm^3 b/19°
Barom.	730½ mm b/20°	716½ mm b 20°	716½ mm b/20°
red. Barom.	714½ „	702 „	702 „
% N	37,02	27,19	38,08
Mittel:		37,43 % N.	

Al-, Fe-, Cu-Bestimmung:

Substanz: 0,4237 gr $(Al,Fe)_2O_3$: 0,0141 gr. Al + Fe[46]): 1,77 %
„ 0,4237 „ CuO: 0,0006 „ Cu: 0,12 „

Zusammensetzung der Substanz:

I		II	
Si	58,46 %	Si	56,50 %
N	37,43 „	N	37,43 „
Al-Fe-Cu	1,89 „	Al-Fe-Cu	1,89 „
O	2,22 „	SiO_2	4,18 „
	100,00 %		100,00 %

Auf Kieselsäure berechnet, ergibt sich aus dem Sauerstoff ein SiO_2-Gehalt von 4,18 % und die Substanz entspricht der Analyse II. Für das Nitrid folgt daraus folgender Prozentgehalt an Silicium und Stickstoff.

Si 60,15 % Theorie für Si_3N_4: Si 60,24 %
N 39,85 „ N 39,76 „

Dieser prozentualen Zusammensetzung entspricht die Formel: Si : N = 1 : 1,34 = 3 : 4,02.

46) Auf Al berechnet.

Im Folgenden sind die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Si in einer N-Atmosphäre je 1 Stunde von 1300°—1400° erhitzt.

Dauer der Erhitzung:	4 Std.	5 Std.	6 Std.	7 Std.
Gewichtszunahme d. Si:	55,76%	57,57%	58,49%	58,54%
Zusammensetzung des Nitrides:	62,46% Si 37,54 „ N	60,78% Si 39,22 „ N	nicht bestimmt	60,15% Si 39,85 „ N
Verhältnis: $\frac{Si}{N}$	$\frac{3}{3,63}$	$\frac{3}{3,90}$	nicht bestimmt	$\frac{3}{4,02}$

Aus der Gegenüberstellung der Gewichtszunahmen des Si und der Analysen der erhaltenen Produkte geht hervor, daß sich deren Zusammensetzung gegen den Sättigungspunkt hin immer langsamer der Formel Si_3N_4 nähert und daß das mit N gesättigte Produkt dieser Formel mit großer Genauigkeit entspricht.

Wenn man also Si in einer Stickstoffatmosphäre so lange erhitzt, als noch Stickstoff aufgenommen wird, so erhält man ein Nitrid der Formel Si_3N_4, das eigentliche Siliciumnitrid[47]).

D. Analyse des Körpers, der bei Behandlung des ungereinigten Si_3N_4 mit KOH-Lösung und darauf mit HF erhalten wird.

2,5 gr des wie vorstehend beschrieben dargestellten Si_3N_4 wurden 7 Stunden mit Ätzkalilösung (5 gr KOH in 25 gr H_2O) erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen; hierauf wurde der Rückstand vom Filter abgespült und 2 Tage lang mit einem Gemisch von 15 gr konzentrierter HF und 60 gr Wasser stehen gelassen.

47) Auffallend muß die Abnahme des SiO_2-Gehaltes der Produkte bei fortschreitendem Erhitzen erscheinen. Derselbe betrug:

nach 4 stündigem Erhitzen 10,78 %
„ 5 „ „ 4,32 „
„ 7 „ „ 4,18 „

Ein Versuch, das erhaltene Produkt durch ein gewogenes Filter zu filtrieren, konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz beim Auswaschen mit dem Waschwasser trüb durchs Filter ging. Nach 4 tägigem Stehen war das Filtrat immer noch milchig getrübt. Ein Teil der suspendierten Substanz hatte sich als eine weiße Haut auf dem Boden der Platinschale abgesetzt. Nun konnte auch filtriert werden. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde rasch mit abs. Alkohol und abs. Äther getrocknet, um eine ev. Einwirkung des Wassers zu vermeiden, und hierauf im Trockenschrank bei 110 ° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das gereinigte Produkt war von weißer Farbe mit einem Stich in Grau; in feinster Verteilung erschien sie rein weiß. Unter dem Mikroskop waren im auffallenden Lichte rein weiße, amorphe Flocken zu sehen, die auch bei diesem gereinigten Produkt von ganz vereinzelten schwarzen Kryställchen ($FeSi_2$?) durchsetzt waren.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2279 gr Rekt. SiO_2: 0,2854 gr entspr. 58,77 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0 0908 gr	0,0758 gr
Entw. Gasmenge	30,8 cm^3	25,1 cm^3
CO	1,4 „	0,5 „
Reiner N	29,4 cm^3 $^b/_{21\,1/2}{}^0$	24,6 cm^3 $^b/_{21}{}^0$
Barom.	728 mm $^b/_{22}{}^0$	728 mm $^b/_{21}{}^0$
red. Barom.	711½ mm	712 „
% N	35,13	35,30
Mittel:	**35,22** % N.	

Kupfer war in der gereinigten Substanz nicht vorhanden, dagegen war Aluminium und Eisen bei der Reinigung nur zum Teil entfernt worden.

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0,2279 gr $(Al,Fe)_2O_3$: 0,0038 gr entspr. Al + Fe[48]): 0,88 %

Zusammensetzung dieser Substanz:

		bezw.		
Si	58,77 %		Si	54,23 %
N	35,22 „		N	35,22 „
Al, Fe	0,88 „		Al, Fe	0,88 „
O	5,13 „		SiO_2	9,67 „
	100,00 %			100,00 %

Aus letzterer Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung des Nitrides:

Si 60,63 %
N 39,37 „

Daraus berechnet sich die Formel Si : N = 1 : 1,31, also sehr nahe Si_3N_4.

Das durch Erhitzen von Si bis zur Sättigung mit N erhaltene Nitrid Si_3N_4 erleidet also keine Veränderung, wenn man es mit Ätzkalilösung und Flußsäure behandelt.

Durch diese Analysen findet die Formel Si_3N_4 eine neue Stütze.

Bemerkenswert ist, wie auch bei dieser Substanz durch die Behandlung mit Kalilauge eine Vermehrung des Gehaltes an Kieselsäure stattfand, der auch durch längere Behandlung mit Flußsäure nur unvollständig entfernt werden konnte.

E. Analyse des Körpers, der bei Behandlung des mit KOH und HF gereinigten Si_3N_4 mit Salpeter-Flußsäure erhalten wird.

Ca. 1 gr der Substanz wurde mit einem Gemisch von 5 gr konzentrierter Flußsäure, 5 gr konzentrierter Salpetersäure und 10 gr Wasser 4 Tage stehen gelassen. Beim Versetzen der Substanz mit dem Säuregemeisch konnte keine Reaktion beobachtet werden. Nach dem 4 tägigen Stehen stiegen beim Schütteln der Platinschale aus der Substanz, die sich zu Boden gesetzt hatte,

48) Auf Al berechnet.

einige Glasbläschen auf (Luft?). Auch diese Substanz konnte nicht quantitativ mit Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde wieder rasch mit abs. Alkohol und abs. Äther und dann im Trockenschrank bis zur Konstanz getrocknet.

Unter dem Mikroskop zeigte diese Substanz das Bild rein weißer, amorpher Flocken.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,1993 gr Rekt. SiO_2: 0,2500 gr entspr. 58,87 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0,0669 gr	0,1220 gr	0,0913 gr
Entw. Gas	23,1 cm³	35,7 cm³	26,2 cm³
O	4,1 „	—	—
Reiner N	19,0 cm³ b/21⁰	35,7 cm³ b/23½⁰	26,2 cm³ b/22⁰
Barom.	714 mm b/20⁰	707½ mm b/21⁰	711 mm b21⁰
red. Barom.	698 „	689½ „	694½ mm
% N	30,28	30,56	30,34
Mittel:	30,39 % N.		

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0,1993 gr $(Al, Fe)_2O_3$: 0,0021 gr Al, Fe[49]): 56 %

Kupfer war nicht vorhanden.

Zusammensetzung der Substanz:

I		II	
Si	58,87 %	Si	49,87 %
N	30,39 „	N	30,39 „
Al, Fe	0,56 „	Al, Fe	0,56 „
O (Diff.)	10,18 „	SiO_2	19,18 „
	100,00 %		100,00 %

49) Auf Al berechnet.

Berechnet man den O auf SiO_2, so gelangt man zur Analyse II, aus der sich für die Zusammensetzung des Nitrides ergibt:

Si 62,14 %
N 37,86 „

Für das Atomverhältnis von Si und N folgt daraus: 1 : 1,23 bezw. 3 : 3,69.

Aus diesen Resultaten läßt sich ersehen, daß das Siliciumnitrid, Si_3N_4, durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter und Flußsäure eine nur teilweise, nicht beträchtliche Zersetzung erfährt, im Gegensatz zu dem Siliciumsesquinitrid, Si_2N_3, das unter den gleichen Verhältnissen unter Stickstoffabspaltung in das bedeutend stickstoffärmere Silicocyan übergeht.

Eine beachtenswerte Erscheinung ist auch bei diesem Produkt der unter dem Einfluß der Salpeter-Flußsäure entstandene hohe Gehalt an Kieselsäure (vgl. das Silicocyan S. 45).

Physikalische Eigenschaften der Nitride des Siliciums.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Nitride des Siliciums, das Silicocyan, SiN, das Siliciumnitrid, Si_3N_4, und das Siliciumsesquinitrid, Si_2N_3, sind sämtlich von weißer Farbe, jedoch meist durch geringe Mengen nicht zu beseitigender Verunreinigungen grau gefärbt.

Sie lassen auch bei den stärksten Vergrößerungen keine Krystalle erkennen und müssen daher als amorph bezeichnet werden.

Spezifisches Gewicht.

(Als Pyknometerflüssigkeit wurde bei sämtlichen Bestimmungen Wasser benützt.)

A. Das Silicocyan.

Verwendung fand ein Präparat mit 86,45 % SiN und 13,55 % SiO_2.

Pykn. leer . . . . . .10,1537 gr
„ + Subst. . . . . .10,7159 „
Subst. . . . . 0,5622 gr
Pykn. + Subst. + Wasser . . .18,8824 „ bei 21 °
Vol. d. Pykn. . . . . 8,3706 cm³
Vol. d. verdr. Wassers . . . . 8,3706 — 8,1823 = 0,1883 cm³

Daraus folgt für das spezifische Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen: 2,99.

B. Das Siliciumnitrid.

Die angewandte Substanz enthielt: 90,33 % Si_3N_4, 9,67 % SiO_2.

Pykn. leer . . . . . .11,3604 gr
„ + Subst. . . . . .11,9893 „
Subst. . . . . 0,6289 gr
Pykn. + Subst. + Wasser . . .21,7809 „ bei 17 °
Vol. d. Pykn. . . . . 9,9961 cm³
Vol. d. verdr. Wassers . . . . 9,9961 — 9,8034 = 0,1927 cm³

Spezifisches Gewicht: 3,26.

C. Das Siliciumsesquinitrid.

Die Bestimmung wurde mit einem Nitrid, welches 19,84 % SiO_2 enthielt, ausgeführt.

Pykn. leer . . . . . .10,1537 gr
„ + Subst. . . . . .10,5414 „
Subst. . . . . 0,3877 gr
Pykn. + Subst. + Wasser . . .18,7758 „ bei 20,5 °
Vol. d. Pykn. . . . . 8,3706 cm³
Vol. d. verdr. Wassers . . . . 8,3706 — 8,2502 = 0,1204 cm³

Spezifisches Gewicht: 3,22.

Aus dem spez. Gew. der mit SiO_2 verunreinigten Körper lassen sich die spez. Gew. x der reinen Nitride nach folgender Formel berechnen:

$$x = \frac{a \cdot s \cdot \sigma}{100\,\sigma - bs}$$

Dabei ist a der Prozentgehalt an Nitrid.

b „ „ „ SiO_2.

s das ermittelte spez. Gew. des verunreinigten Körpers.

σ das spez. Gew. der verunreinigenden Kieselsäure: 2,20 für amorphe SiO_2 (nach Schaffgotsch)[50]).

Nach dieser Formel findet man für die reinen Substanzen folgende spez. Gew.:

für das Silicocyan	3,17
„ „ Siliciumnitrid	3,44
„ „ Siliciumsesquinitrid	3,64

Die spez. Gew. werden also mit wachsendem Stickstoffgehalt höher; trägt man in ein Koordinationssystem als Ordinate die Prozentgehalte der betreffenden Nitride an Stickstoff, als Abscisse die entsprechenden spez. Gew. ab, so nähert sich die Verbindungslinie der erhaltenen Punkte einer Geraden. Die spez. Gew. sind also dem Stickstoffgehalt direkt proportional.

Chemische Eigenschaften der Nitride des Siliciums.

Die Nitride des Siliciums sind charakterisiert durch eine große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse.

Von Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen werden sie auch bei höheren Temperaturen nicht wahrnehmbar verändert.

Verdünnte Säuren, ausgenommen Flußsäure, sind ohne Einwirkung. Bei anhaltendem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung von Ammoniumsulfat. Die Zerlegung geht jedoch nur sehr langsam und unvollständig vor sich; es gaben z. B. ab (vgl. S. 38):

50) Pogg. Ann. 68. 147. (1846).

a) nach 3 Std. Erhitzen mit konz. H_2SO_4:

Das Silicocyan . . . . . 36,6 % seines N-Gehaltes.
Das Siliciumnitrid . . . . . 42,1 % „ „ „

b) nach 6 Std. Erhitzen mit konz. rauchender H_2SO_4:

Das Silicocyan . . . . . 44,8 % seines N-Gehaltes.
Das Siliciumnitrid . . . . . 45,8 % „ „ „

Fluorwasserstoffsäure wirkt auf die drei Nitride zersetzend ein; das Siliciumnitrid nach dessen Formel Si_3N_4 eine größere Zersetzlichkeit erwartet werden könnte, wird durchaus nicht stärker von Flußsäure angegriffen als das Sesquinitrid und das Silicocyan.

Einen Anhaltspunkt für die Stärke der Zersetzung geben folgende Zahlen: Es wurden beim Eindampfen mit konz. Flußsäure auf dem Wasserbad zersetzt von einem stark Si_2N_3-haltigen Rohprodukt:

Nach 1 maligem Eindampfen 10,4 %
„ 2 „ „ 8,6 „
„ 3 „ „ 7,2 „

In gleicher Weise mit konz. Flußsäure behandelt wurden, zerlegt von Silicocyan: in einem Falle 8,1 %, in einem anderen 12,4 %:

Nach vorangehender Einwirkung von Ätzkalilösung erfährt die Zersetzlichkeit der Substanz eine wesentliche Steigerung. Bei einmaligem Eindampfen auf dem Wasserbad mit konz. Flußsäure wurden z. B. zersetzt: 19,8 %, 20,1 %, 26,5 %, 35,8 % des Si_2N_3 einer Si_2N_3-haltigen Substanz (aus dem gebildeten Kieselfluorammonium auf Si_2N_3 berechnet).

Die Untersuchung der erhaltenen Sublimationsprodukte ergab, daß bei allen Versuchen Kieselfluorammonium $(NH_4)_2SiF_6$ entstanden war.

Gegen ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure zeigen die Nitride des Siliciums ein verschiedenes Verhalten.

Während das Sesquinitrid, Si_2N_3, eine vollkommene Zersetzung erleidet und in das stickstoffärmere Silicocyan, SiN, (vgl. S. 44) übergeht, zeigt sich das Siliciumnitrid, Si_3N_4, weit beständiger (vgl. S. 56).

Die Wirkung des Salpeter-Flußsäure-Gemisches scheint sowohl in einer Abspaltung von Stickstoff in Form von Ammonium-

salzen — die Lösungen enthielten stets Kieselfluorammonium, $(NH_4)_5SiF_6$ — als auch in einer Zersetzung der Nitride unter Bildung von elementarem N zu bestehen. Auf letzteres weisen die beträchtlichen Mengen von Kieselsäure hin, die sich in den mit dem Säuregemisch behandelten Produkten befanden.

Bei anhaltendem Erhitzen mit wässerigen Alkalilösungen scheint eine teilweise Abspaltung von Stickstoff bei allen drei Nitriden des Siliciums stattzufinden. (Vgl. S. 56 und S. 68.)

Beim Schmelzen mit Ätzkali werden die Nitride unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Bleichromat, Bleisuperoxyd, Bleioxyd werden unter Entwicklung von Stickstoff reduziert. Bei einem Gemisch von 1 Tl. PbO und 1 Tl. $PbCrO_4$ beginnt die Zersetzung gegen 700 °. Bei 1 Tl. $PbCrO_4$, 1 Tl. PbO_2 und 1 Tl. PbO tritt schon bei ca. 500 ° die Verbrennung ein.

Von Wasserdampf werden die Nitride bei einer etwas über 100 ° gelegenen Temperatur nur in äußerst geringem Maße zersetzt (das gebildete NH_3 kann mit Neßler's Reagenz eben nachgewiesen werden). Auch bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf erfährt die Ammoniakentwicklung keine Steigerung; so wurden selbst bei 800 ° nur Spuren von Ammoniak entwickelt.

Der Deville-Wöhler'sche Versuch.

Bekanntlich war Deville und Wöhler (vgl. S. 2) die direkte Synthese von Silicium-Stickstoff-Verbindungen zum ersten Male gelungen, als sie kryst. Silicium in einem von Kohlepulver umgebenen hessischen Tiegel über 1 Stunde lang der Einwirkung der Flammengase eines sehr heftigen Koksfeuers aussetzten.

Während Deville und Wöhler vermuteten, ein reines Nitrid vor sich zu haben, konnten Schützenberger und Colson, welche die erhaltenen Produkte zuerst einer genaueren Untersuchung unterzogen, schließlich nachweisen, daß die erhaltenen Substanzen auch noch Kohlenstoff enthielten und auf Grund ihrer Arbeiten nahmen sie in den erhaltenen Produkten die Existenz einer Verbindung Si_2C_2N, des Carbazotsiliciums, an und

hielten außerdem das Vorhandensein eines weißen Nitrides in den Reaktionsprodukten für wahrscheinlich, da sich dieselben teilweise unter Bildung von Ammoniumsalzen in Flußsäure lösten.

Eine Wiederholung des historischen Deville-Wöhlerschen Versuches schien wegen der sich teilweise widersprechenden oder unvollständigen Angaben geboten.

Versuch I.

In einen sehr dickwandigen hessischen Tiegel wurde ein kleinerer gestellt, in dem sich 10 gr Si befanden, und der Zwischenraum mit Kohlepulver ausgefüllt. Das Ganze wurde in einem mit Koks geheizten Windofen 2 Stunden zur Weißglut erhitzt. Die Substanz blieb jedoch unverändert, nur einige geschmolzene, in der Mitte hohle Kügelchen, die hauptsächlich aus Fe und etwas Si bestanden, fanden sich darin vor. Die Flammengase vermochten anscheinend nicht, die dicken Wände des äußeren Tiegels zu durchdringen.

Ebenso entstand kein stickstoffhaltiger Körper, als bei einem Versuch das Kohlepulver durch Kienruß ersetzt wurde; derselbe bildet eine plastische, dichte Masse, welche den Flammengasen den Durchtritt verwehrt.

Versuch II.

Bei sonst gleicher Versuchsanordnung wurde der äußere Tiegel durch einen dünnwandigeren ersetzt und als Schutz gegen den Sauerstoff der Flammengase gepulverte Retortenkohle verwendet; erhitzt wurde wieder 2 Stunden lang zur höchsten Weißglut.

Nach Öffnen des inneren Tiegels konnten verschiedene Schichten deutlich unterschieden werden.

Der Boden des 5 cm tiefen Tiegels war 2 cm hoch von einer grauen, gefritteten Masse bedeckt, die in ihren oberen Schichten graugrün gefärbt war. Dieselbe entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali beträchtliche Mengen von Ammoniak und erwies sich unter dem Mikroskop in der Hauptsache aus unverändertem Silicium bestehend, welches vollständig von weißen, amorphen Flocken durchsetzt war.

Diese graue Masse war an der Oberfläche von einer papierdünnen, pfirsichblühroten Schicht bedeckt, welche noch 1 1/2 cm hoch die Wände des Tiegels als Sublimat bekleidete; sie fühlte sich sammetartig an und konnte durch Schaben mit einem Messer entfernt werden. Auch diese rötliche Masse entwickelte, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Ammoniak; sie löste sich in geschmolzenem Ätzkali vollständig mit brauner Farbe auf (die rötliche Färbung rührte vermutlich von Mangan her aus dem zu diesem Versuch verwandten technischen Si). Diese pfirsichblührote Substanz zeigte sich unter dem Mikroskop aus einem weißen, amorphen Körper bestehend, der ganz vereinzelte Siliciumkryställchen enthielt.

Den Abschluß nach oben bildete eine 1 1/2 cm breite Zone eines bläulich gefärbten, nur schwierig zu entfernenden Sublimates, das noch auf den Innenrand des Deckels übergriff. Dasselbe bestand gleichfalls aus amorphen, rein weißen Flocken, die völlig von seidenglänzenden, sehr feinen Fäden durchsetzt waren; außerdem enthielt es noch viel unverändertes Silicium. Diese Substanz entwickelte in der Ätzkalischmelze gleichfalls Ammoniak.

In der Mitte der Innenseite des Deckels saß ein weißer, amorpher, sich fettig anfühlender, flockiger Körper, der sich unter dem Mikroskop in ein Gewirr sehr langer, äußerst dünner Fäden auflöste; daneben fanden sich vereinzelte, beträchtlich dickere, gerade, und stark gekrümmte Nadeln, ferner in sehr geringer Menge Krystalle von Silicium. Außerdem waren noch die charakteristischen weißen, amorphen Flocken des Silicium-Stickstoffs zu beobachten. Die beschriebene Substanz entwickelte mit Ätzkali nur Spuren von Ammoniak.

Beachtenswert ist bei diesem Versuch das Auftreten des weißen, fadenförmigen Körpers (vgl. S. 25), der sich auch hierbei durch seine größere Flüchtigkeit vor dem Siliciumnitrid auszeichnete.

Versuch III.

(Versuchsanordnung und Erhitzung genau wie bei II.)

Zu oberst lag eine hellgrün-blaue Schicht, die sich noch 2 cm hoch an der Tiegelwand emporzog. Dieselbe bestand aus trau-

bigen, sich wie Kork anfühlenden Gebilden, Unter dem Mikroskop zeigte sie sich als schwach blaugrün gefärbte, amorphe Masse. Darunter war eine rein weiße, sehr dünne Schicht eines ganz ähnlichen aber rein weißen Körpers, der sich unter dem Mikroskop ebenfalls als amorph erwies.

Zu unterst fand sich graues, gefrittetes, von zahlreichen mikroskopisch kleinen, weißen, amorphen Flocken durchsetztes Si.

Die beschriebenen Substanzen gaben sämtlich beim Schmelzen mit Ätzkali Ammoniak ab.

Versuch IV. (Gleichzeitig mit III erhitzt.)

Die unterste Schicht war wieder eine graue gefrittete Substanz, bestehend aus unverändertem Si und geringen Mengen von Nitrid.

Die Tiegelwandungen waren 4 cm hoch von einem ganz dünnen, bläulich weißen Sublimat bedeckt.

Bei den beschriebenen Versuchen waren trotz der starken und andauernden Erhitzung immer nur geringe Mengen der stickstoffhaltigen Körper gebildet worden. Es wurde nun im Folgenden der innere Tiegel durch einen solchen aus Graphit ersetzt, um ev. bessere Ausbeuten zu erzielen.

Versuche V und VI.

(Anwendung eines Graphittiegels; je 2 Stunden auf fast Weißglut erhitzt.)

Der Versuch wurde zweimal ausgeführt, um eine genauere Ermittlung der Gewichtszunahme des Si zu ermöglichen.

Bei Versuch V betrug dieselbe ca. 35 %, bei Versuch VI ca. 40 %.

Sublimate traten nicht mehr auf.

Es entstand stets ein kompakter, spröder Regulus. Derselbe war an seiner Oberfläche und ca. 2 mm tief in die Masse hinein grünlichblau gefärbt, im Kern hellgrau. Er war vollständig von feinen, glänzenden Flitterchen durchsetzt.

Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß der Regulus aus einem Gemenge verschiedener Substanzen gebildet wurde. Neben unverändertem Silicium waren zu unterscheiden:

1. amorphe, undurchsichtige weiße, und braune durchscheinende Flocken; letztere bildeten anscheinend die Grundmasse;
2. sehr feine, stellenweise bläulich gefärbte Nadeln; bei einzelnen derselben schienen durchsichtige Kugeln perlenschnurartig eingeschmolzen;
3. ein gallertartiger, vollkommen durchsichtiger, wasserheller Körper.

Die Substanz gab beim Schmelzen mit Ätzkali viel Ammoniak ab.

Die größeren Mengen von stickstoffhaltigen Körpern, die durch Anwendung des Graphittiegels erhalten werden konnten, machten es leicht möglich, eine genaue quantitative Untersuchung derselben vorzunehmen.

Analyse des Rohproduktes.

Der Regulus wurde von anhaftendem Graphit sorgfältig gereinigt und zur Erzielung einer homogenen Analysensubstanz staubfein in einer Achatreibschale verrieben.

Die Bestimmung des Siliciums und des Stickstoffs erfolgte in der (S. 32 ff.) angegebenen Weise; Kohlenstoff wurde durch Erhitzen mit frisch geschmolzenem Bleichromat bis auf 1000 ° bestimmt (PbO und PbO_2 erwiesen sich wegen ihres häufigen CO_2-Gehaltes als ungeeignet.)

Als Ausgangsmaterial hatte krystallisiertes Si II (vgl. Analyse S. 14) gedient.

Si-Bestimmung:

Substanz:	0,4418 gr	Rekt. SiO_2:	0,6491 gr	entspr.	68,96 % Si
„	0,1419 „	„	0,2077 „	„	68,73 „ „
				Mittel:	68,85 % Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0,1872 gr	0,2465 gr
Entw. Gasmenge	7,7 cm^3	9,5 cm^3
O	0,4 „	0,4 „
Reiner N	7,3 cm^3 $^b/_{23^0}$ C.	9,1 cm^3 $^b/_{23^0}$ C.
Barom.	716 mm $^b/_{19\,1/2^0}$	714 mm $^b/_{20^0}$
red. Barom.	698½ mm	696½ mm
% N	4,13	3,90
Mittel:	**4,02** % N.	

C-Bestimmung:

Substanz: 0,3023 gr CO_2: 0,1140 gr entspr. 10,28 % C
„ 0,2393 „ „ 0,0942 „ „ 10,74 „ „
Mittel: 10,51 % C

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0,4418 gr (Al_2O_3+Fe_2O_3): 0,0112 gr (Al+Fe): 1,35 %
„ 0,1419 „ „ „ 0,0036 „ „ 1,35 „
Mittel: 1,35 %

Cu-Bestimmung:

Substanz 0,5837 gr CuO: 0,0004 gr entsprechend 0,06 % Cu.

Für die Zusammensetzung des Rohproduktes ergibt sich also:

	I	II	Mittel
Si	68,96 %	68,73 %	68,85 %
N	4,13 „	3,90 „	4,02 „
C	10,28 „	10,74 „	10,51 „
Al, Fe	1,35 „	1,35 „	1,35 „
Cu	0,06 „	0,06 „	0,06 „
O (Diff.	15,22 „	15,22 „	15,21 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Analyse des mit Ätzkalilösung und mit Flußsäure behandelten Körpers.

Reinigung:

8,563 gr des Rohproduktes wurden mit einer Lösung von 10 gr Ätzkali in 50 gr Wasser bis zur Beendigung der anfangs stürmischen Gasentwicklung erwärmt, was mehrere Stunden beanspruchte. Hierauf wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Die im Filtrat vorhandene Kieselsäure wurde quantitativ ermittelt. Es ergab sich, daß 6,007 gr SiO_2 aequ. 2,819 gr Si mit der Kalilauge in Lösung gegangen waren, entsprechend 32,9 % Si der angewandten Substanz: dieselbe hatte also nahezu zu einem Drittel aus unverändertem Si bestanden.

Der Behandlung mit Ätzkalilösung folgte zur Entfernung der SiO_2 eine solche mit Flußsäure. Die Substanz wurde mehrere Wochen mit einem Gemisch von 100 gr konzentrierter Flußsäure und 200 gr Wasser stehen gelassen. Dann wurde durch ein gewogenes Filter abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Der Rückstand wurde bei 130 ° bis zur Konstanz getrocknet; er betrug 33,6 % der angewandten Substanz, demnach waren zwei Drittel derselben bei der Reinigung zerstört worden.

In dem Filtrate wurde das Kieselfluorammonium in der S. 30 angegebenen Weise bestimmt. Es entstand ein Sublimat von 1,405 gr, dessen N-Gehalt zu 15,7 % $[(NH_4)_2 SiF_6]$ ermittelt wurde, entsprechend 0,221 gr N, d. i. 2,6 % der ursprünglichen Substanz.

Da nach den im Folgenden mitgeteilten Analysen die gereinigte Substanz nur 1,7 % N enthielt, läßt sich in Verbindung mit der Tatsache, daß 66,4 % der Substanz bei der Reinigung zerstört wurden, berechnen, daß 0,8 % N aus dem Rohprodukt, also ca. ein Fünftel des N-Gehaltes desselben, bei der Reinigung als elementarer Stickstoff abgespaltet worden waren.

Die Verunreinigungen der Substanz an Eisen und Aluminium wurden bei der Reinigung, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, nur zum Teil entfernt.

Das gereinigte Produkt war von schön grüner Farbe.

Analyse des gereinigten Produktes.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0,2384 gr SiO_2: 0,3301 gr entspr. 64,98 % Si
„ 0,1560 „ „ 0,2148 „ „ 64,63 „ „
Mittel: 64,81 % Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz:	0,1505 gr	0,1062 gr
Entw. Gasmenge	7,6 cm^3	14,9 cm^3
O	5,3 „	13,1 „
Reiner N	2,3 cm^3 $^b/_{21\,1/2^0}$	1,8 cm^3 $^b/_{21^0}$
Barom.	$719\,1/2$ mm $^b/_{20^0}$	724 mm $^b/_{21^0}$
red. Barom.	$703\,1/2$ „	708 „
% N	1,64	1,83
Mittel:	**1,74** % N.	

C-Bestimmung:

Substanz: 0,2125 gr CO_2: 0,2228 gr entspr. 28,60 % C
„ 0,3013 „ „ 0,3202 „ „ 28,98 „ „
Mittel: 28,79 % C

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0,2384 gr $(Al,Fe)_2O_3$: 0,0105 gr entspr. (Al, Fe) 2,33 %
„ 0,1560 „ „ „ 0,0055 „ „ „ 1,87 „
Mittel: 2,10 % Al + Fe

Cu-Bestimmung:

Substanz: 0,3944 CuO: 0,0004 gr entspr. 0,08 % Cu

Das gereinigte Produkt besaß also folgende Zusammensetzung:

	I	II	Mittel
Si	64,98 %	64,63 %	64,81 %
C	28,60 „	28,98 „	28,79 „
N	1,64 „	1,83 „	1,74 „
Al, Fe	2,33 „	1,87 „	2,10 „
Cu	0,08 „	0,08 „	0,08 „
O (Diff.)	2,37 „	2,61 „	2,48 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Analyse des Rohprodukts:		Analyse des gereinigten Produkts:	
Si	68,85 %	Si	64,81 %
C	10,51 „	C	28,79 „
N	4,02 „	N	1,74 „
Al, Fe	1,35 „	Al, Fe	2,10 „
Cu	0,06 „	Cu	0,08 „
O (Diff.)	15,21 „	O (Diff.)	2,48 „
	100,00 %		100,00 %

Bei einem Vergleich der Zusammensetzung des Rohproduktes und der des gereinigten Körpers fällt die beträchtliche Zunahme des C-Gehaltes auf. Da, wie oben angeführt, zwei Drittel der Substanz bei der Reinigung zerstört worden waren, ergibt sich, daß bei derselben der Kohlenstoff, welcher nur an Si gebunden sein kann, intakt geblieben ist.

Ferner zeigt der Sauerstoffgehalt eine sehr beträchtliche Abnahme; die nach der Reinigung noch vorhandenen geringen Mengen (ca. $2^1/_2$ %) dürften wahrscheinlich an Al und Fe (2,1 %) gebunden sein.

Auch der N-Gehalt (1,7 %) erscheint zu gering, um die Annahme zuzulassen, er bilde zusammen mit dem Si(64,8 %) und dem C (28,8 %) einen einheitlichen Körper. Er scheint vielmehr den noch nicht vollständig zersetzten Rest einer ursprünglich in größerer

Menge vorhandenen Substanz darzustellen. Bei oberflächlicher Betrachtung des Si- und C-Gehaltes zeigt sich, daß derselbe der Formel SiC ziemlich genau entspricht.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse soll nun an die Diskussion der Analyse des Rohproduktes herangetreten werden. Dasselbe hatte, wie bei der Verfolgung der Reinigung ermittelt wurde, 32,9 % freies Si enthalten, so daß in dem Rohprodukt 36 Tl. gebundenem Si 10,5 Tl. C, 4,0 Tl. N und 15,2 Tl. O gegenüber stehen.

Unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff direkt an Si in Form eines Nitrides gebunden sei, ergäbe sich aus dem Verhältnis von Si, C und O die Existenz eines Körpers, der annähernd der Formel SiCO entspricht. Nun ist allerdings von P. Schützenberger und A. Colson schon ein Körper dieser Formel durch Überleiten von CO_2 oder CO als schwach grünliche Masse erhalten worden.

Die Vorstellung, daß ein derartiger Körper unter dem Einfluß von Kalilauge oder Flußsäure Sauerstoff abspaltet und in die oben erwähnte Verbindung SiC übergeht, erscheint jedoch recht gezwungen, während die Bildung von SiC durch Abspaltung von N aus einem Si, C und N enthaltenden Körper sehr natürlich erscheint.

Unter Annahme einer Si-C-N-Verbindung ergibt sich, daß der Sauerstoff des Rohproduktes an Si in Form von Siliciumdioxyd gebunden war[51]).

Man hätte:

Gesamtsilicium:	68,9 %,	davon freies Si:	32,9 %
	46,3 „	an O geb.	13,4 „
An N bezw. C geb. Si	22,6 %		46,3 %

In dem Körper entsprächen einander also:

22,6 Si; 10,5 C; 4,0 N;

daraus würde sich die Formel ergeben: Si : C : N = 2,80 : 3,06 : 1 d. h. sehr nahe Si_3C_3N.

51) Die Gegenwart von Kieselsäure in dem Rohprodukt verriet sich schon durch ein lebhaftes Aufbrausen desselben beim Versetzen mit Flußsäure.

Der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Stickstoff entspricht also sehr genau der Theorie, während der für Si etwas zu gering ist. Dies findet leicht und zwanglos eine Erklärung darin, daß wohl nicht aller Sauerstoff in dem Rohprodukt an Si, sondern daß derselbe teilweise auch an Al bezw. Fe gebunden war und dadurch, daß durch die verdünnte Kalilauge auch eine teilweise Zersetzung dieses Körpers unter Kieselsäureabspaltung eintrat, so daß der Gehalt an freiem Si etwas zu hoch gefunden wurde.

In den durch Erhitzen von Si in den Flammengasen eines Kohlefeuers erhaltenen Produkten ist also mit großer Wahrscheinlichkeit ein grün gefärbter Körper,

$$Si_3C_3N,$$

ein Tricarbosiliciumstickstoff vorhanden, der als Ammoniak aufgefaßt werden kann, in welchem die Wasserstoffatome durch die einwertige, schon vor Schützenberger und Colson vermutete Gruppe SiC — die Carbosiliciumgruppe — ersetzt wird.

Unter dem anhaltenden Einfluß von starker Flußsäure geht dieser Körper unter Abspaltung von Stickstoff in das gleichfalls grüngefärbte Carbosilicium, eine dem Karborund analog zusammengesetzte Verbindung, über.

Versuche in elektrischen Öfen.

Die bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Si und N gewonnenen Erfahrungen, machten es wahrscheinlich, daß das Siliciumnitrid sich bei sehr hohen Temperaturen leicht und in guter Ausbeute erhalten lasse.

Für Versuche in dieser Richtung hin schienen elektrische Öfen hervorragend geeignet.

Versuche im Moissan'schen Ofen.

Zur Verwendung gelangte zunächst ein aus Magnesitblöcken zusammengestellter Ofen von der durch Moissan's Arbeiten klassisch gewordenen Form.

Durch die eine der beiden Elektrodenkohlen, welche bei den Experimenten des geringeren Abbrandes wegen stets als positive Elektrode verwendet wurde, war ein 4 mm im lichten messender Kanal gebohrt, durch welchen direkt aus einer Bombe ein Stickstoffstrom von ca, 3,8 Liter in der Minute während der Dauer des Erhitzens bis zum Erkalten geleitet wurde.

a) Das Silicium (16 gr) wurde in einem auswechselbaren Magnesiatiegel in den Ofen eingesetzt.

Es wurde ca. 6 Minuten mit Stromstärken bis 250 Amp. und 65 Volt gearbeitet.

Aus den Zuführungsöffnungen der Elektroden, die durch Asbestpappe gedichtet waren, schlugen ca. 10—20 cm lange, intensiv blaue Flammen, mit welchen glühende Kügelchen von Silicium herausgeschleudert wurden, während aus einer in der Deckplatte des Ofens befindlichen Öffnung zuerst weiße, bläulich schillernde (vermutlich SiO_2), dann rauchgraue Dämpfe entwichen, die sich in einem darübergestellten Becherglas zu einem grauen Sublimat (ca. $^1/_2$ gr) verdichteten.

In den Fugen der den Ofen zusammensetzenden Magnesitblöcke fand sich gleichfalls ein teils bläulich-schwarzgraues, teils weißes Sublimat. Dasselbe bedeckte auch die Oberfläche der Elektroden und trat überhaupt an den Stellen auf, an denen die Flammen aus dem Ofen schlugen.

Von diesem Sublimat konnten ca. 2 gr gesammelt werden. Es fühlte sich fettig an und war mit dem Finger zu einem staubförmigen Pulver zu zerreiben.

Das vollständig geschmolzene Silicium war von einer dünnen weißen Haut bekleidet.

Der Ofen bewährte sich insoferne schlecht, als die Magnesitblöcke bei jedem Versuch zersprangen. Auch der Magnesiatiegel schmolz am Rande vollständig zusammen.

Der erhaltene grauschwarze Körper entwickelte, mit Ätzkali geschmolzen, kein Ammoniak; es trat überhaupt keine Gasentwicklung auf, als derselbe in geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingetragen wurde, während Siliciumnitrid und elementares Silicium,

in derselben Weise mit Ätzkali behandelt, stürmisch, fast explosionsartig reagieren. Es konnte sich also um keine der beiden Substanzen handeln.

Als dieser Körper mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde, traten unter Erwärmung weiße stechende Nebel auf; beim Erhitzen löste er sich großenteils unter Hinterlassung eines kohligen, schwärzlichen Rückstandes. Die in Wasser gegossene schwefelsaure Lösung wurde mit Kalilauge übersättigt. Es entstand zuerst ein starker flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Ammoniakentwicklung trat nicht ein.

Die Substanz wurde sodann auf Cyanverbindungen in der Weise geprüft, daß zur wässerigen Lösung ihrer Schmelze mit Ätzkali Ferrosulfat und Ferrichlorid gegeben wurde. Nach Ansäuern trat kein Berliner Blau auf. Das erhaltene Produkt hatte also weder Nitrid- noch Cyan-Stickstoff enthalten.

b) Ein zweiter Versuch galt der Feststellung, ob die Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen des Siliciums nicht dadurch erleichtert werden könne, daß man das Silicium erst im Ofen erzeugt und es so im status nascens mit Stickstoff in Berührung bringt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Gemenge von Quarzpulver mit der zur Reduktion theoretisch erforderlichen Menge fein gepulverter Kohle in einem Kohletiegel in den Ofen eingesetzt.

Die Dauer des Versuches betrug 3 Minuten, die Stromstärke 200 Amp. bei 65 Volt Spannung und durch den Apparat wurde ein Strom von 2,6 Liter Stickstoff in der Minute geblasen.

Zuerst trat wieder für kurze Zeit ein brauner, dann ein weißer Rauch auf, der einen rotvioletten Schein besaß. Es trat augenscheinlich eine starke Cyanentwicklung auf und violettgefärbte Flammen schlugen unter Verbreitung eines eigenartigen, süßlichen Geruches aus allen Öffnungen und Fugen des Ofens, besonders als die vertikale Deckenöffnung durch herabtropfenden Asbest verstopft wurde.

Infolge der sehr starken Rauchentwicklung war der ganze Arbeitsraum nach kurzer Zeit mit dichtem Qualm erfüllt.

In einem über die Beschickungsöffnung des Ofens gestellten Becherglase konnte zuerst ein Sublimat, das anscheinend aus einem

Gemenge eines schwarzen und eines weißen Körpers bestand, dann ein rein weißes Sublimat aufgefangen werden.

Zwischen den Magnesitblöcken hatte sich auch hier wieder ein weißes Sublimat mit blaugrauen Anlauffarben abgesetzt, das, mit Ätzkalilösungen erwärmt, sehr geringe Mengen von Wasserstoff entwickelte, also wahrscheinlich Spuren von elementarem Silicium enthielt.

An der Außenseite des Kohletiegels selbst fand sich ein rein weißes Sublimat.

Sämtliche Sublimate entwickelten beim Schmelzen mit Ätzkali kein Ammoniak, enthielten also kein Nitrid.

Der Inhalt des Kohletiegels war nur an der Oberfläche verändert. Neben einigen glänzenden, stecknadelkopfgroßen Kügelchen von Silicium waren graue, zackige, dendritische, spröde Gebilde entstanden; auch diese erwiesen sich bei der Prüfung als elementares Silicium.

Versuche im „Tiegel"-Ofen.

Bei den Versuchen im Moissan'schen Ofen hatte sich gezeigt, daß, obwohl der ganze Ofen mit Asbestpappe umhüllt worden war, keine wirksamen Schutzmaßregeln gegen atmosphärische Luft getroffen werden konnten. Leichter erschien dies bei der Verwendung eines Tiegel-Ofens möglich, der außerdem den Vorteil besaß, daß der Stickstoff direkt auf das Silicium geleitet werden konnte.

Als positive Elektrode diente der Graphittiegel selbst, in welchem sich das zu erhitzende Silicium befand. Er war mit einer Masse aus Syrup und Holzkohlenpulver auf eine Graphitplatte aufgekittet, zu welcher die Klemmen der Stromzuleitung führten. Der Graphittiegel war von einem gleich großen Tiegel aus hessischem Ton bedeckt, dessen Rand gut abgeschliffen war, so daß er dicht auf dem Rande des Graphittiegels aufsaß.

Diese Vorrichtung hatte den Zweck, einen Abschluß der Außenluft zu bewirken und das Auffangen von Sublimationsprodukten zu ermöglichen.

Die negative Elektrode war ein 30 cm langer, 2,7 cm dicker Kohlestift, der durch eine im Boden des hessischen Tiegels befindliche kreisrunde Öffnung bewegt werden konnte. Auch hier er-

folgte die Stickstoffzuführung durch die Elektrodenkohle; sie besaß zu diesem Zwecke eine zentrische 0,6 mm starke Bohrung.

Die angewandte Stromstärke betrug etwa 200 Amp. bei 65 Volt. Der Stickstoff wurde in einem Strom von 2,0 Liter in der Minute durch das System geführt.

Bei dem Versuch war folgendes zu beobachten: Unter lebhaftem Geräusch entwich durch die vorhandenen Fugen anfangs ein bläulich opalisierender, später ein bräunlich gefärbter Rauch, der sich in darüber gehaltenen Bechergläsern als weißes, bräunlich angehauchtes Sublimat verdichten ließ.

Als einmal der als Bedeckung dienende Tiegel etwas gelüftet wurde, blies der Gasstrom wollartige, äußerst leichte, bräunliche Flocken heraus, die sich einige Zeit lang in der Luft schwebend erhielten.

Das im Tiegel befindliche Silicium war teilweise geschmolzen. Ein Teil war in eine harte, spröde, graue bis grüngraue Masse verwandelt, die sich an der Oberfläche reichlicher fand als im Innern.

Die Innenwandungen des Tiegels waren mit einem papierdünnen, blaugrauen Sublimat bedeckt.

Eine millimeterstarke Schicht eines lehmbraunen, sich fettig anfühlenden Körpers kleidete den hessischen Tiegel aus. Am Rande desselben, also der Erhitzungsstelle näher, war das Sublimat hart und spröde und sprang im zusammenhängenden Krusten ab.

Die graue bis graugrüne Substanz, in welche das Silicium umgewandelt worden war, entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali nur verhältnismäßig sehr geringe Mengen von Ammoniak. Sie wurde überhaupt von schmelzenden Alkalien nur ganz wenig angegriffen.

Das lehmbraune Sublimat gab beim Erhitzen mit Ätzkali ebenfalls nur sehr wenig Ammoniak ab. Beim Erwärmen mit Ätzkalilösung trat eine schwache Gasentwicklung ein, die auf die Gegenwart von geringen Mengen von Silicium hindeutete. Mit Flußsäure erfolgte unter Erwärmung lebhafte Gasentwicklung. Bei zweitägigem Stehen gingen 80 % der Substanz mit Flußsäure in Lösung. Durch ein Gemisch von Flußsäure und konzentrierter Salpetersäure wurde der größte Teil des Sublimates unter Zurück-

lassung eines flockigen, amorphen, grün gefärbten Körpers gelöst. Dabei trat keine nennenswerte Gasentwicklung auf, wie das bei der Gegenwart wesentlicher Mengen von elementarem Silicium hätte der Fall sein müssen.

Eine genauere Analyse des Sublimates ergab, daß es in der Hauptsache aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd bestand.

Das Ergebnis der mitgeteilten Versuche war also, daß die Darstellung von Silicium-Stickstoff in elektrischen Öfen sich nicht so einfach gestaltete, als sich von vornherein vermuten ließ.

Die Schwierigkeiten, die sich geltend machen, scheinen in erster Linie in der nur schwer zu erreichenden gänzlichen Ausschließung des Luftsauerstoffs begründet. Außerdem liegt es nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit, daß bei den in Frage kommenden sehr hohen Temperaturen eine Dissoziation der Nitride stattfindet, deren Komponenten durch die infolge der lebhaften Gasströmung sehr rasche Abkühlung unter ihre Reaktionstemperatur gebracht werden, ehe sie sich wieder vereinigen können; es wären dies also die Wirkungen eines „heißkalten“ Raumes.

Anhang.

Die Analyse des technischen Siliciums.

Im Verlaufe meiner Arbeit sah ich mich wiederholt genötigt, Analysen von technischem Silicium auszuführen. Die Schwierigkeiten, die mir dabei anfangs in den Weg traten, veranlaßten mich, auf diese für die Technik immerhin nicht unwichtige Materie etwas näher einzugehen.

In der Praxis werden, so viel ich in Erfahrung bringen konnte, heute ausschließlich jene Methoden angewandt, die eine Aufschließung des Si durch S c h m e l z e n mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien unter Zusatz von geeigneten Oxydationsmitteln (Salpeter, Natriumsuperoxyd) zu erreichen suchen, während die Methoden, nach denen die Aufschließung durch Behandlung mit Alkali l ö s u n g e n erfolgt, als veraltet angesehen werden können, da dabei die Verunreinigungen nicht aufgeschlossen, wohl aber mehr oder weniger stark angegriffen werden, so daß auch bei ihrer ev. gesonderten Bestimmung ein richtiges Bild von der Zusammensetzung des Siliciums doch nicht erhalten wird.

Bei der Aufschließung des Si durch Schmelzen mit Alkalien machen sich hauptsächlich zwei Übelstände bemerkbar: Entweder ist die Aufschließung nicht vollständig oder der Tiegel wird stark angegriffen. Diese beiden Gesichtspunkte, ohne einen nennenswerten Angriff des Tiegelmaterials eine vollständige Aufschließung zu erzielen, waren leitend für die folgenden Versuche:

Das Analysenmaterial war in einer Achatreibschale feinst gepulvertes technisches Silicium von Jaice. Von einem Beuteln des gepulverten Produktes wurde abgesehen, da zu befürchten war, daß der nicht zu zerkleinernde Karborund teilweise zurückgehalten werden konnte. Beim Anschlagen und Pulvern des Si trat Acetylengeruch auf. Das untersuchte Material schien für vergleichende Analysen besonders geeignet, da es die meisten in technischem Si

vorkommenden Verunreinigungen enthielt. Die qualitative Untersuchung ergab:

Si — Fe — Ca — C — Al — Mn.

Aluminium war nur zu etwa 0,5 % vorhanden. Es wurde zusammen mit Eisen bestimmt. Mangan fand sich nur in sehr geringer Menge (0,05 %).

A. Aufschließung mit Ätzkali im Nickeltiegel.

Etwa 0,5 gr der Substanz wurden mit ca. 10 gr chem. reinem Ätzkali (diese Menge ist zur Bildung eines richtigen Schmelzflussses ungefähr erforderlich) in einem geräumigen Nickeltiegel allmählich erwärmt. Es trat eine stürmische Entwicklung (Festhalten des Deckels!) von Wasserstoff auf, dem ein äußerst stechend riechendes Gas, das weiße Nebel bildete (SiH_4?), beigemengt war. Die erhaltene in der Hitze dunkelgrüne, in der Kälte schmutzig gelbgrüne Schmelze löste sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Wasser bis auf einen schwarzen Rückstand (SiC) und braune Flocken von Eisenoxyd. Die Schmelze wurde in einer Porzellanschale mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Kieselsäure durch dreimaliges Eindampfen zur Staubtrockne nach vorhergehendem Abfiltrieren in bekannter Weise[52]) abgeschieden. Sie wurde in einem Platintiegel vor dem Gebläse 20 Minuten geglüht, wobei in der Regel schon nach zweimaligem Glühen Gewichtskonstanz eintrat. Im Porzellantiegel war bei den großen Mengen Kieselsäure (meist über 1 gr) fast immer erst nach sechsmaligem und öfterem Glühen Gewichtskonstanz festzustellen.

Die in der Kieselsäure enthaltenen Verunreinigungen wurden in folgender Weise bestimmt: Die mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtete Kieselsäure wurde mit Flußsäure behandelt und durch Erhitzen auf dem Sandbade Fluorsilicium abgeraucht, der noch feuchte Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und der in der verdünnten Schwefelsäure unlösliche Teil als „Unaufgeschlossenes" zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. In dem Filtrat enthaltene kleine Mengen von Fe und Al wurden in bekannter Weise mit überschüssigem Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd

52) Vgl. Treadwell, Quantitative Analyse. 1907. 370 ff.

gewogen. Calcium fand sich fast niemals in der Kieselsäure eingeschlossen; es wurde im Filtrat des Eisenniederschlages mit Ammoniumoxalat gefällt und als Oxyd bestimmt.

Das salzsaure Filtrat der Kieselsäure wurde mit Soda neutralisiert und Eisen + Aluminium zur Trennung von aus dem Tiegel herrührendem Nickel heiß mit Natriumacetat gefällt, der Acetatniederschlag auf dem Filter in Salpetersäure gelöst und Eisen + Aluminium in üblicher Weise durch einen geringen Überschuß von Ammoniak als Hydroxyde gefällt und auf Eisen berechnet.

Aus dem schwach essigsauren Filtrat des Natriumacetat-Niederschlages wurde Nickel durch H_2S entfernt. In dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate des NiS-Niederschlages wurde Calcium aus ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumoxalat in bekannter Weise gefällt [53]) und als CaO gewogen.

Die umständliche Trennung von Eisen und Nickel ist ein Übelstand, der gegen die Verwendung von Nickeltiegeln in der Praxis spricht. Der Schweizer Verein analytischer Chemiker, Sekt. Genf [54]) schlägt deshalb die Verwendung von Kupfertiegeln vor, da sich CuS leichter von Fe trennt als Nickel. A. Jouve [55]) empfiehlt Tiegel aus Nickel oder Ferronickel mit 10 % Eisen. Bei Anwendung des letzteren Tiegelmateriales dürfte eine zuverlässige Eisenbestimmung kaum möglich sein.

Der Nickeltiegel wurde schon durch Ätzkali allein (ohne Zusatz von Oxydationsmitteln) stets angegriffen.

B. Aufschließung mit Ätzkali und Natriumsuperoxyd im Silber-Tiegel.

In einem geräumigen Silbertiegel wurden ca. 10 gr reines Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen und hierauf 2 gr Na_2O_2 eingetragen, wobei lebhaftes Aufschäumen eintrat. Schließlich wurde eine klare Schmelze erhalten, in welche nach dem Abkühlen ca. 0,5 gr Si allmählich aus einem Wägegläschen zugegeben wurden. Das Eintragen des Si muß sehr sorgfältig geschehen, da die Reaktion sehr stürmisch verläuft. Gibt man das Si auf einmal zu, so tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Die schließlich erhaltene

53) Vgl. Treadwell, Quantitative Analyse 1907. S. 60.
54) Chem. Ztg. 1904. 689.
55) Revue chim. pure et appl. 10. 85. 87 (1907).

grüne Schmelze wurde von warmem Wasser gelöst unter Hinterlassung eines flockigen Niederschlages von Eisenhydroxyd und eines schwarzen Rückstandes von Karborund. Sie wurde mit chlorfreier Salpetersäure zersetzt, um ev. von dem Tiegel herrührendes Silber in Lösung zu halten. Die Kieselsäure wurde durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure analog wie unter A. abgeschieden, gewogen und rektifiziert. Trotz Verwendung von chlorfreier Salpetersäure erwies es sich bei der Bestimmung der Verunreinigungen der Kieselsäure notwendig, auf Silber Rücksicht zu nehmen, da auch das alkoholisch gereinigte Ätzkali sehr häufig Chloride enthält.

Aus dem Filtrate der Kieselsäure wurde ev. vorhandenes Silber mit Salzsäure entfernt und in dem mit Soda neutralisierten Filtrate Eisen + Aluminium mit Natriumacetat und hierauf (wie bei A.) mit Ammoniak gefällt.

Die Fällung mit Natriumacetat wurde vorgenommen, um eine quantitativere Trennung von Calcium zu erreichen; bei technischen Analysen dürfte die einfache Trennung mit Ammoniak genügend sein. Calcium wurde im Filtrat von Eisen + Aluminium (wie bei A.) bestimmt.

Der Silbertiegel wurde bei einer Aufschließung gar nicht, bei mehreren anderen aber sehr stark angegriffen. Das Silber macht sich in der Analyse besonders bei der Rektifikation der Kieselsäure sehr störend bemerkbar. Die Aufschließung gelingt nur bei größter Vorsicht und war in keinem Falle vollständig.

C. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Karbonat und Natriumsuperoxyd im Silbertiegel.

Ca. 0,5 gr der Substanz wurden mit 10 gr sorgfältig getrocknetem $KNaCO_3$ und 2 gr Na_2O_2 innig vermengt und allmählich erwärmt (verwendet man feuchtes $KNaCO_3$, so entwickeln sich geringe Mengen Wasserstoff, die zur Bildung von Knallgas Veranlassung geben können). Die Reaktion trat plötzlich ein und verlief sehr stürmisch. Der Silbertiegel wurde schließlich bis zur Rotglut erhitzt; trotzdem konnte kein Schmelzfluß erhalten werden. Das Reaktionsprodukt war eine schmutzig trübe Masse.

Si, Fe, Al und Ca wurden genau wie bei B. bestimmt. Trotz des starken Erhitzens war die Aufschließung sehr unvollständig, sodaß weitere Versuche in dieser Richtung nicht unternommen wurden.

D. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Karbonat und Salpeter im Silbertiegel.

Ein inniges Gemenge von etwa 0,5 gr Substanz. 10 gr trockenem $KNaCO_3$ und 2 gr KNO_3 wurde in einem Silbertiegel vorsichtig erhitzt. Schließlich wurde eine graue Schmelze erhalten. Die Aufschließung war auch nach dieser Methode nicht ganz vollständig.

Der Silbertiegel wurde stark angegriffen; bei einer Aufschließung gingen z. B. etwa 20 mgr Silber in die Schmelze.

E. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Karbonat und Salpeter im Platintiegel.

1. Ca. 0,5 gr. der Substanz wurden mit 8 gr sorgfältig getrocknetem $KNaCO_3$ und 2 gr KNO_3 gründlich vermengt und das Gemisch zunächst mit kleiner, dann mit größerer Flamme vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion an einer Stelle eingeleitet ist, pflanzt sie sich durch die ganze Masse hindurch fort, so daß der Tiegel von selbst ins Glühen gerät.

Die Schmelze war jetzt noch schmutzig grün gefärbt, eine klare grüne Schmelze wurde erst beim Erhitzen vor dem Gebläse erhalten. Der Platintiegel wurde stark angegriffen.

Bei einem zweiten Versuch wurde beim Eintreten der Reaktion der Platintiegel an einer Stelle vollständig durchgeschmolzen. Es rührte dies wohl davon her, daß ein Klümpchen Silicium, trotz vorherigem gründlichem Verrühren mit einem Platindraht, direkt an die Tiegelwand zu liegen gekommen war.

2. In folgender Weise gelang es schließlich, die Reaktion so zu mäßigen, daß die Platintiegel nur mehr sehr wenig, oft kaum merklich, angegriffen wurden.

Für ca. 0,5 gr Si wurden 10 gr $KNaCO_3$ und nur $^1/_2$ gr KNO_3 angewandt (diese Salpetermenge erwies sich zur Aufschließung dieses ziemlich karborundhaltigen Produktes vollständig genügend). Die Hälfte des Salzgemisches wurde dazu benützt, um die Tiegelwandungen damit zu bekleiden, ein Verfahren, das, wie ich nachträglich erfuhr, in der Praxis sich schon bewährt hat und neuerdings von Limmer[56]) wieder empfohlen wird. Dann wurde

56) Chem. Zeitung. 1908. 42.

das Si und der Rest des Salzgemisches in den Tiegel gegeben und innig vermengt. Zweckmäßig gibt man oben darauf noch eine Salzdecke.

Bei der angegebenen Salpetermenge ist die Reaktion nicht mehr so heftig, daß der Tiegel von selbst ins Glühen gerät.

Man erhitzt anfangs vorsichtig, bis die starke Gasentwicklung (CO) beendigt ist, und geht dann so lange aufs Gebläse, bis die Schmelze vollkommen klar geworden ist.

Auf diese Weise kann selbst Karborund vollständig aufgeschlossen werden, ohne daß man nennenswerte Mengen von Platin in die Schmelze bekommt.

Die Schmelze wurde im Tiegel selbst mit Salpetersäure (wegen Gegenwart von MnO_2 und Fe_2O_3) zersetzt und die rein weiße Kieselsäure, wie oben beschrieben, abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde Platin in salzsaurer Lösung heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt, Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat durch Kochen verjagt, Eisen mit etwas konzentrierter Salpetersäure oxydiert und Eisen + Aluminium und Calcium wie oben bestimmt.

Zusammenstellung der Resultate von A—E.

Aufgeschlossen mit:	a) KOH im Ni-Tiegel			b) KOH + Na_2O_2 im Ag-Tiegel	c) $KNaCO_3$ + Na_2O_2 im Ag-Tiegel	d) $KNaCO_3$ + KNO_3 im Ag-Tiegel	e) $KNa\,CO_3$ + KNO_3 im Pt-Tiegel	
Si	88,01	88,72	87,72	88,18	86,94	91,20	91,10	92,22
Unaufgeschl.	4,67	4,78	5,06	4,34	7,67	0,48	—	—
Fe+Al [57]	5,07 0,54	5,03	nicht best.	nicht best.	5,11	5,01	5,55	4,91
Ca	0,98	1,02	„	„	1,03	1,09	1,05	0,97
Mn	0,05	0,05	„	„	0,05	0,05	0,05	0,05

Der unaufgeschlossene Rückstand bestand aus dunkelgrauen, grünlichglänzenden Kryställchen von großer Härte. Unter dem Mikroskop waren die für Karborund charakteristischen mit prächtig blauer, grüner und gelber Farbe durchsichtigen Krystalle erkennbar. Daneben waren unregelmäßige

57) Von dem berechneten Fe wurden 2% für SiO_2 in Abzug gebracht.

graphitgraue Gebilde vorhanden, die im auffallenden Lichte lebhaft in den verschiedensten Farben glänzten.

Der unaufgeschlossene Rückstand wurde von den 4 Analysen A und B (Rückstand I) und den 2 Analysen C und D (Rückstand II) gemeinsam untersucht. Er war frei von Fe. Die Eisensilicide wurden also durch Schmelzen mit Ätzkali allein schon vollständig zersetzt. Der Si-Gehalt wurde durch Aufschließen mit Kalium-Natrium-Karbonat und Salpeter, wie bei E beschrieben, bestimmt.

Der Rückstand I enthielt 63,31 % Si, der Rückstand II 41,86 % Si. Für SiC würde sich berechnen 70,30 % Si, für SiCO 50,35 %, für SiO_2 47,02 %. Die Zusammensetzung des Rückstandes I nähert sich also der des Karborunds, während der Rückstand II einen erheblich geringeren Siliciumgehalt aufweist.

Faßt man die entsprechenden Analysen zusammen unter Berücksichtigung des Siliciumgehaltes der unaufgeschlossenen Rückstände, so ergeben sich für Si folgende Werte:

	Analysen A u. B. (1—4)	Analysen C. u. D. (5—6)	Analysen E. (7—8)
Im aufgeschlossenen Teil:	88,14 %	88,92 %	92,04 % Si.
Im unaufgeschlossenen Teil:	2,99 „	1,81 „	—
	91,13 %	90,73 %	92,04 % Si.

Die Analysen, bei denen keine vollständige Aufschließung stattfand, führen demnach zu ca. 1 % niedrigeren Werten für Silicium als jene, bei denen die Aufschließung in einer Operation erfolgte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine vollständige Aufschließung in einer Operation nicht nur aus naheliegenden praktischen Gründen wünschenswert ist, sondern vor allem auch deshalb, weil sie allein eine zuverlässige Bestimmung des Si gestattet. Mit Sicherheit erzielt man eine vollkommene Aufschließung nur vor dem Gebläse, weshalb die Anwendung eines Platintiegels erforderlich ist, den man in angegebener Weise in hohem Grade vor stärkeren Angriffen schützen kann.

Tafel I.

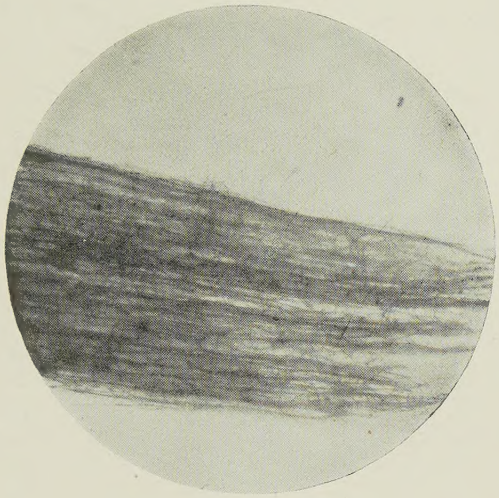

Abb. 1
(500fache Vergrößerung)

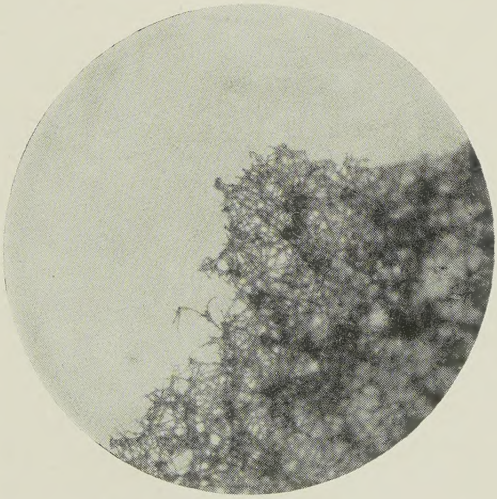

Abb. 2
(500fache Vergrößerung)

Tafel II.

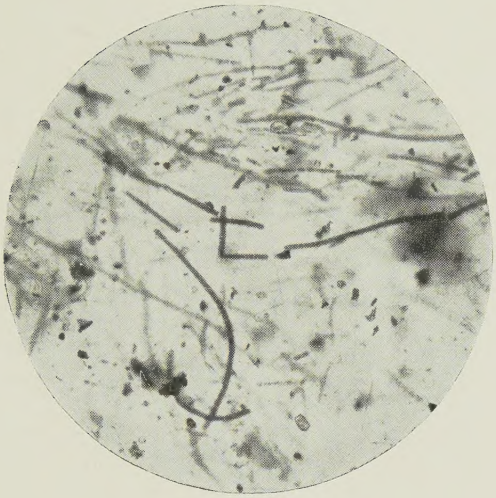

Abb. 1
(250fache Vergrößerung)

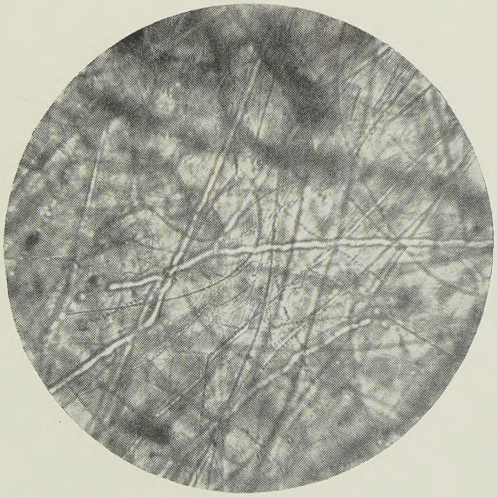

Abb. 2
(500fache Vergrößerung)